
Räumlich definierte Homo- und Blockcopolymer Nanokomposite

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) im Fach Chemie
der Fakultät für
Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Denise Barelmann-Kahlbohm

geboren in Hamburg
Bayreuth, der 04.12.2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis November 2014 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I (PCI) an der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Stephan Förster angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 08.12.2014

Zulassung durch Prüfungskommission: 16.12.2014

Wissenschaftliches Kolloquium: 14.04.2015

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Rhett Kempe

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Stephan Förster (Erstgutachter)

Prof. Dr. Andreas Fery (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Seema Agarwal (Vorsitz)

Prof. Dr. Rhett Kempe (Drittprüfer)

Abstract

Nanocomposites have been in the field of research since 20 years. The addition of additives to polymers can manipulate their properties, they can be optimized and intensified even at low volumes. In addition completely new properties can be introduced. When nanocrystals are used as additives the system is referred to as polymer nanocomposite. Especially this combination opens a large field of systems with very specific properties.

Förster et al. established a system to create stable polymer nanocomposites. In a crafting-to process specific ligands are covalently bound to nanocrystals to create polymerbrushes. The polymerbrushes are completely miscible in the polymer matrix, as soon as they are covered with the same polymer as the matrix. As an example the addition of Tinoxid-nanocrystals leads to an UV-stabilized polymer.

The spherical polymerbrushes enable the selective embedding of the nanocrystals into an polymer matrix multiphase.

The selective embedding within the composite opens a completely new field of research. This field will be a focus of research in this thesis. As an modelsystem microphase-separated blockcopolymer are very useful. Blockcopolymers show self-assembly and highly ordered domains. This behaviour can be used to incorporate the nanocrystals into one of the matrices or boundary layer. To achieve this the nanocrystal will be covered with the specific matrix polymer.

The phenomena of self-assembly can be found in a variety of systems, an example can be found in the formation of lipid bilayers.

In this thesis the selective embedding of the nanocrystals in triblockcopolymer polystyrene-polyisopren-polystyrene (PS-PI-PS), with different polystyrene units was used as a model system. The polymer shows hexagonal packed cylindrical microdomains. Within

this work the domains were embedded with different nanocrystals. The nanocrystals vary in diameter and the used polymeric ligand. When nanocrystals are introduced in a high volume fraction a well ordered packing can be found.

Within this thesis a key issue was to prove the existence of an size exclusion effect. It was recognized that a certain domain size was required for the nanocrystals to be embedded. This result must be considered for applications of the system.

An interesting application of these composites is the production of hybrid solar cells. A major challenge in the development of a hybrid solar cell is the optimization of charge transport. By carefully controlling the position of the nanoparticles within the composites an ideal charge transport can be achieved.

For this application the semiconductor nanoparticles can be coated with a conductive polymer. First experiments with poly-3-hexylthiophene coated semiconductor nanoparticles were prepared and evaluated in this work.

Furthermore, the nanoparticles and poly-3-hexylthiophene were used to prepare a simple two-layer hybrid solar cell. It was prepared via a floating process developed by Retsch et al.. This method was optimized for semiconductor nanoparticles and poly-3-hexylthiophenes. With this floating technique highly ordered ultrathin layers of the respective components can be produced.

The np-interface is very small in this simple setting, the efficiency is limited. Nevertheless the components used in the solar cell can be tested for their effectiveness by this simple three-dimensional layer structure.

In this thesis three different approaches have been investigated. An improved charge transport can be achieved via the ligand exchange. A direct contact between the semiconductor nanoparticles and the electrically conductive polymer can take place. In the second part, the orientation of the nanoparticles within a triblock will be investigated, carried out using of a model system. The two-layer solar cell is studied as a simple model using the given components in their functionality.

All polymer films prepared were analyzed by X-ray small angle scattering (SAXS) and transmission electron microscopy (TEM). The ligand exchange was observed by dynamic light scattering (DLS) and TEM measurements.

The prepared films were investigated by atomic force microscopy measurements (AFM). First current-voltage characteristics for simple two-layer solar cells were recorded.

Einleitung

Nanokomposite sind seit über 20 Jahren ein großes Thema in der Forschung. Durch die Zugabe von Additiven zu Polymeren werden ihre Eigenschaften schon bei geringen Mengen stark beeinflusst. Die vorhandenen Eigenschaften können sich dabei verstärken und optimieren. Es können aber auch ganz neue Eigenschaften eingeführt werden. Sobald Nanopartikel als Additiv verwendet werden, spricht man von Nanokompositen. Gerade diese Kombination ermöglicht den Aufbau sehr spezifischer Eigenschaften.

Förster et al. konnte ein sehr erfolgreiches System zur Herstellung stabiler Nanokomposite etablieren.[1] Die hergestellten Nanopartikelbürsten umgehen die ausgeprägte Aggregationstendenz der Nanopartikel in einer Polymermatrix. Die Nanopartikel sind vollständig mischbar mit der Matrix, sobald sie mit dem Matrixpolymer beschichtet sind. Das ermöglicht die Herstellung von Polymeren, die z.B. durch die Zugabe von Zinkoxid-Nanopartikeln UV-stabil sind. Diese hergestellten sphärischen Polymerbürsten ermöglichen auch die gezielte Einbettung der Nanopartikel in mehrphasige Polymermatrices.

Die gezielte Orientierung der Nanopartikel innerhalb des Komposits ist eine Herausforderung, die weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. In dieser Arbeit soll das experimentell untersucht werden. Eine zur Darstellung geeignete Struktur sind mikrophasenseparierte Blockcopolymere. Blockcopolymere zeigen Selbstorganisation und können geordnete Strukturen bilden. Dieses Verhalten soll genutzt werden. Die Nanopartikel können dann gezielt in die einzelnen Matrizen oder in ihre Grenzschicht eingelagert werden. Dazu werden sie mit dem passenden Matrixpolymer oder sogar zwei Matrixpolymeren beschichtet.

Selbstorganisation findet von Natur aus in vielen Systemen durch

interne Prozesse statt. Das sogenannte self-assembly erzeugt spontan definierte Strukturen. Dieses Phänomen findet man z.B. bei der Mizellenbildung und auch in Flüssigkristallen.

Erste Versuche zur gezielten Einbettung der Nanopartikel wurden mit dem Triblockcopolymer Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (PS-PI-PS) durchgeführt. Es wurden Triblocke mit unterschiedlich großem Polystyrol Anteil verwendet. Sie zeigen in Phase eine zylindrische Mikrodomänen Struktur. Die Domänen werden im Versuchsverlauf mit unterschiedlichen Nanopartikeln beladen. Die verwendeten Additive sollen sowohl in ihrem Durchmesser als auch in ihrer Beschichtung variieren. Die Nanopartikel werden in einem hohen Befüllungsgrad eingeführt, so dass sie auch eine geordnete Überstruktur bilden. Ein entscheidendes Thema war, die Existenz eines Größenausschlusseffektes nachzuweisen. Es wurde erkannt, dass erst ab einer bestimmten Domänenengröße Nanopartikel in das System eingeführt werden. Diese Erkenntnis muss für Anwendungen des Systems berücksichtigt werden.

Eine interessante Anwendung dieser Komposite ist die Herstellung von Hybridsolarzellen. Eine große Herausforderung bei der Entwicklung einer Hybridsolarzelle ist die Optimierung des Ladungstransports. Durch die gezielte Steuerung der Lage der Nanopartikel innerhalb des Komposites kann ein idealer Ladungstransport ermöglicht werden.

Die Halbleiter Nanopartikel werden in diesem Fall mit einem leitfähigen Polymer beschichtet. Erste Versuche mit Poly-3-Hexylthiophen beschichteten Halbleiternanopartikeln wurden in dieser Arbeit durchgeführt und bewertet.

Daneben wurden die hergestellten Nanopartikel und Poly-3-hexylthiophene verwendet, um eine einfache Zweischicht-Hybridsolarzelle zu

präparieren. Sie wurde mittels einer von Retsch et al entwickelten Methode durch einen Floating-Prozess hergestellt. Diese Methode wurde für Halbleiter Nanopartikel und Poly-3-Hexylthiophene optimiert. Durch diese floating Technik können hoch geordnete ultradünne Schichten der jeweiligen Komponenten hergestellt werden.

Die np-Grenzfläche ist in diesem einfachen Aufbau nur sehr klein, wodurch die Effizienz stark begrenzt ist. Trotzdem können durch diesen dreidimensionalen Schichtaufbau die verwendeten Komponenten der Solarzelle auf ihre Effektivität getestet werden.

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Ansätze untersucht. Es soll ein verbesserter Ladungstransport über den Ligandenaustausch erreicht werden, wodurch ein direkter Kontakt zwischen den Halbleiternanopartikeln und dem elektrisch leitfähigen Polymer stattfinden kann. In einem weiteren Ansatz soll die Orientierung der Nanopartikel innerhalb eines Triblockes untersucht werden. Das wird mit Hilfe eines Modellsystems durchgeführt. Die Zweischichtsolarzelle wird als einfaches Modell unter Verwendung der gegebenen Komponenten in ihrer Funktionalität untersucht. Alle hergestellten Polymerfilme wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Der Ligandenaustausch wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und TEM Messungen beobachtet.

Alle hergestellten Dünnschichten wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) Messungen untersucht. Es wurden erste Strom-Spannungs-Kennlinien für einfache Zweischichtsolarzellen aufgenommen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract		iii
Einleitung		vii
1 Theorie		1
1.1 Polythiophen (PT)		1
1.1.1 Synthese		3
1.1.2 Endfunktionalisierung		5
1.2 Blockcopolymere		8
1.2.1 Synthese		10
1.2.2 Phasenverhalten		13
1.3 Nanotechnologie		17
1.3.1 Quantumdots		19
1.4 Nanokomposite		22
1.4.1 Blockcopolymer-Nanokomposite		24
1.5 Solarzellen		26
1.5.1 Hybridsolarzellen		31
2 Charakterisierungsmethoden		37
2.1 Transmissionselektronenmikroskopie		37
2.1.1 Aufbau		38
2.1.2 Bildentstehung		42
2.1.3 Probenpräparation		44
2.1.4 Kontrastierung		45
2.2 Rasterkraftmikroskopie		47
2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung		50
2.3.1 Formfaktor		54
2.3.2 Strukturfaktor		57

3	Ergebnisse und Auswertung	61
3.1	Poly-3-hexylthiophen	62
3.1.1	Synthese	63
3.1.2	Endfunktionalisierung	66
3.1.3	Ligandenaustausch	70
3.2	Orientierte Nanopartikel Filme	72
3.2.1	Versuchsaufbau	73
3.2.2	Nanopartikel Filme	78
3.2.3	Poly-3-Hexylthiophen Filme	90
3.3	Blockcopolymer-Nanokomposite	96
3.3.1	Versuchsaufbau	98
3.3.2	Ligandenaustausch	100
3.3.3	Analyse der verwendeten Triblockcopolymere	104
3.3.4	Nanokomposite der Triblockcopolymere mit Po-	
	lystyrol beschichteten Nanopartikeln	105
3.3.5	Nanokomposite der Triblockcopolymere mit Polyisopren-	
	Polystyrol beschichteten Nanopartikeln	114
3.3.6	Nanokomposite der Triblockcopolymere mit Po-	
	lyisopren beschichteten Nanopartikeln	116
3.3.7	Polystyrol- <i>block</i> -Polyisopren Diblockcopolymer	121
3.3.8	Größenausschluss	124
4	Materialien und Experimentelle Durchführung	129
4.1	Materialien	129
4.2	Experimentelle Durchführung	132
4.2.1	Synthesen der Liganden des Ligandenaustau-	
	ches	132
4.2.2	Poly-3-hexylthiophen Synthesen	133
4.2.3	Ligandenaustausch	135
4.3	Probenpräparation	137
4.3.1	Herstellung der Monolagen	137
4.3.2	Herstellung der Triblockcopolymer Nanokom-	
	posite	137
4.4	Angewandte Charakterisierungsmethoden	139
5	Zusammenfassung und Ausblick	141

6 Anhang	145
6.1 Übersicht der hergestellten Polymerfilme	145
6.2 Übersicht der Monolagen Proben	152
6.3 P3HT	160
6.4 Abkürzungsverzeichnis	162
Literaturverzeichnis	167
Abbildungsverzeichnis	179
Tabellenverzeichnis	187
Danksagung	189
Versicherung und Erklärung	191

1 Theorie

1.1 Polythiophen (PT)

Polythiophen (PT) gehört zu der Gruppe der elektrisch leitfähigen Polymeren. Eine Voraussetzung zur Leitfähigkeit ist ein konjugiertes System, dass aus Einzel- und Doppelbindungen aufgebaut ist. Dadurch sind alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert.[2] In der sp^2 -Hybridisierung kommt es zu drei σ -Bindungen. Da vier Valenzelektronen vorhanden sind, besetzt das vierte Elektron das nicht hybridisierte p_z -Orbital. Die Überlappung dieser p_z -Orbitale verursacht die Bildung einer π -Bindung. Durch Überlappung der Wellenfunktion aller π -Elektronen entsteht das π -Band. [3] Dieses π -Band verläuft entlang des Kohlenstoffskeletts und sorgt für den Ladungstransport (siehe Abbildung 1.1).[4]

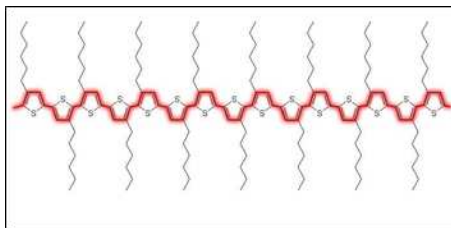


Abbildung 1.1: Kohlenstoffskelett des Polymers Polythiophen

Allerdings haben Polymere, die nur ein konjugiertes System aufweisen, eine überraschend geringe Leitfähigkeit. Durch den Effekt des π - π -stacking kann die Leitfähigkeit verbessert werden. Dieser Effekt sorgt für einen Ladungstransport zwischen den Ketten. Die hohe Kristallinität von PT sorgt dafür, dass dieses π - π -stacking stark

ausgeprägt ist. Die Ausprägung kann durch alkyl-Seitenketten am PT noch verstärkt werden. Die Bandlücke bei Polymeren wird definiert als Energiedifferenz zwischen dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, highest occupied molecular orbital). Neben der Bandlücke bestimmen die Bandstruktur und die Ausdehnung des π -Elektronen-Systems die elektrischen und optischen Eigenschaften des Polymers. [5]

Die in dieser Arbeit regioselektiven Poly-alkylthiophene (PAT) haben eine einfachere Verarbeitung und neigen weniger zu Defekten in der Strukturbildung. Für eine optimale Überlappung der π -Orbitale sollte das Polymer möglichst planar sein.[6] Das wird bei den PATs durch eine Head-to-Tail-Kopplung erreicht, wie in Abbildung 1.2 zu sehen. Bei der Head-to-Tail-Kopplung findet die Bindung zwischen C_2 und C_5 statt.

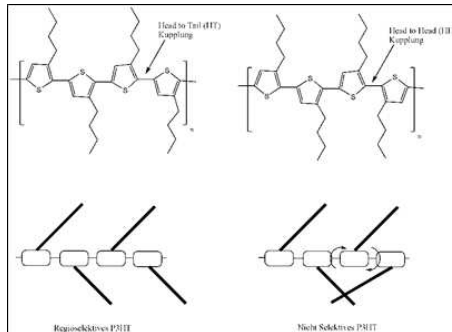


Abbildung 1.2: Mögliche Anordnungen des P3HT

Neben der verbesserten Leitfähigkeit erweist sich dieser Aufbau auch als stabiler.

1.1.1 Synthese

Es ist möglich Polythiophene mit einer Vielzahl von Seitengruppen zu synthetisieren. Einige Synthesevarianten sind in Abbildung 1.3 gezeigt.

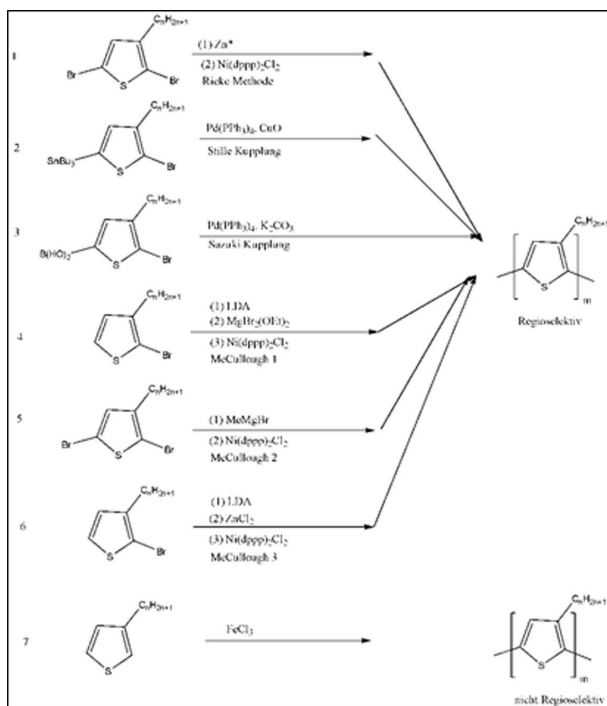


Abbildung 1.3: Synthesevarianten des Polythiophens

Eine der ersten PAT Synthesen war die 1985 von Eisenbaumer et al. veröffentlichte Synthese mit Eisenchlorid (siehe Abbildung 1.3, Synthese 7). [7]

Allerdings war diese Synthese nicht regioselektiv. Metallkatalysierte Kreuzkupplungen waren der erste Schritt um regioselektive PATs herzustellen, hier wurden die Kupplungen nach Stille und Rieke ver-

wendet. Vor allem McCullough und Rieke konnten die regioselektive Synthese von Polythiophenen weiter optimieren. In beiden Syntheseverarianten wurde Nickel als Katalysator verwendet. McCullough veröffentlichte 1992 die erste Synthese dieser Art. Dabei wurde als Monomer ein 2-Bromo-3-alkylthiophen eingesetzt, das mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) deprotoniert und mit $MgBr_2 \cdot OEt_2$ behandelt wurde, um ein 2-Bromo-5-(bromomagnesio)-3-alkylthiophen zu erhalten. Das Monomer wurde mit einem Nickelkatalysator durch eine Kumada-Kreuzkupplungsreaktion polymerisiert. Die gesamte Reaktion wurde bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt, um zu verhindern, dass die Regioselektivität sinkt. McCullough veröffentlichte noch weitere Syntheseverarianten für regioselektive PAT's. Besonders zu erwähnen ist die GRIM (Grignard-Metathese) Synthese.[8], [9] Diese Synthese zeichnet sich dadurch aus, dass hier auf tiefe Temperaturen und hoch reaktive Metalle verzichtet werden kann. Der GRIM-Mechanismus ist in Abbildung 1.4 zu sehen. Die Synthese ist beispielhaft an Poly-3-hexylthiophen gezeigt.

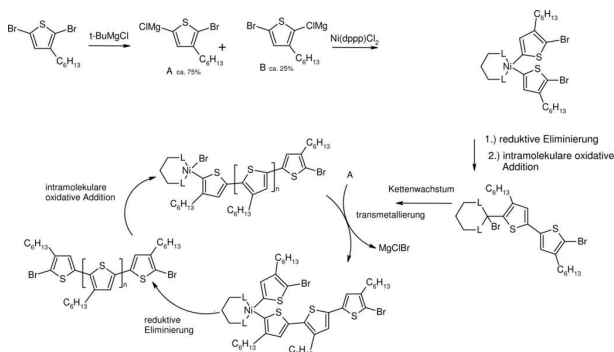


Abbildung 1.4: Synthese von PAT mit der Grignard-Metathese und katalytische Kettentransfer Polymerisation [10]

Im ersten Schritt reagiert das Monomer 2,5-Dibromo-3-Hexylthiophen **1** mit dem Grignard Reagens tert-Butyl-

magnesiumchlorid zu den beiden Isomeren **2a/b**. Die Isomere entstehen im Verhältnis 75:25. [11] Anschließend wird der Katalysator Ni(dppp)Cl₂ **3** zugegeben. Die Polymerisation verläuft über eine Übergangsmetall katalysierte Kreuzkupplungsreaktion. Es bildet sich zuerst ein Nickel insertiertes Dimer, das über reduktive Eliminierung und oxidative Addition in die initiierende Spezies **4** übergeht. Das Kettenwachstum erfolgt dann über einen Zyklus aus Transmetallierung, reduktiver Eliminierung und oxidativer Addition. [12] Yokozawa et al. schlagen einen anderen Reaktionsverlauf vor. Sie gehen davon aus, dass Nickel als Initiator agiert und die Polymerisation dann über eine Kettenwachstumsreaktion verläuft. [13]

1.1.2 Endfunktionalisierung

Die Endfunktionalisierung rückt immer mehr in das Interesse, weil dadurch vollkommen neue Möglichkeiten in der Polymerarchitektur und deren Anwendungen möglich sind. Die Endgruppen ergeben die Möglichkeit das Polymer als Makroinitiator für die Synthese neuer Blockcopolymere zu verwenden. [12], [14], Die Blockcopolymere sind interessant, da ihre Neigung zur Phasen Segregation neue Anwendungen möglich macht.

Neben der Anwendung als Initiator können spezielle Endgruppen, die als Ankergruppen fungieren, in das P3HT eingeführt werden. Die Ankergruppen können dann genutzt werden, um das Polymer auf Oberflächen, z.B. von Nanopartikeln, zu fixieren.

Die Endfunktionalisierung kann sowohl in situ als auch nach beendeter Polymerisation durchgeführt werden. In der Literatur sind schon eine Vielzahl von möglichen Endgruppen vorgestellt worden, z.B. Alkyl, Aryl, Hydroxy und Amino-Funktionen. [12][15]

McCullough et al. zeigten wie eine Alkylgruppe in situ eingeführt werden kann. [16] Zu Beginn wird die GRIM Polymerisation durchgeführt. Die Alkylendgruppe dient als Abbruchreagenz. Dafür wird ein neues Grignardreagenz mit der gewünschten Alkylgruppe als Rest zugegeben.

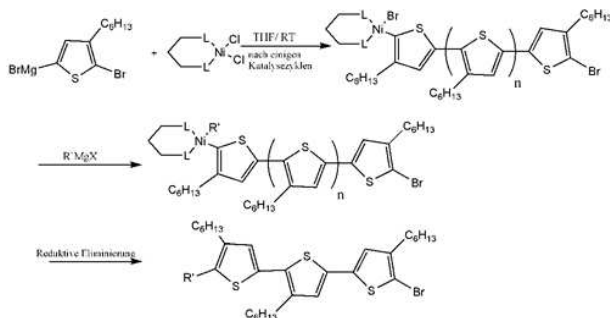


Abbildung 1.5: GRIM Polymerisation mit anschließender Endfunktionalisierung

Die Alkylgruppe kann dann weiter verarbeitet werden und ermöglicht ein breites Spektrum an Anwendungen.[17] Ein Beispiel für eine Post-PolymerisationsFunktionalisierung ist die von Thelakat et al. vorgestellt Carboxylierung des Polymers.(siehe Abbildung 1.6) [11] [18]

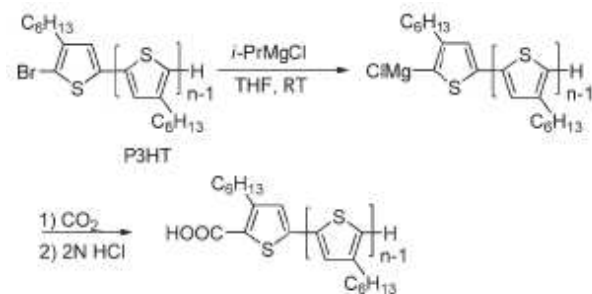


Abbildung 1.6: Mechanismus Moncarboxylierung P3HT

Das Polythiophen mit H/Br-Endgruppen wird mit iso-Propylmagnesiumchlorid mittels einer Grignard Reaktion umgesetzt.

Die aktivierte Spezies kann dann mit CO_2 weiter umgesetzt werden. Durch abschließendes Umsetzen mit HCl erhält man das monocarboxylierte Polymer.

In der Literatur werden auch komplexere Synthesen vorgeschlagen, wie z.B. die Einführung von Hydroxy- und Amino-

Endgruppen[19] über funktionalisierte Thiophen-Monomere. Diese Synthesen wurden von McCullough et al. vorgestellt. [20] Um eine breitere Anwendung möglich zu machen, wird in der Literatur auch eine Synthese vorgeschlagen, um eine Phosphorendgruppe einzufügen. Diese Synthese wurde von Fréchet et al. [21] veröffentlicht und im Arbeitskreis Prof. Förster im Verlauf der Masterarbeit von Tobias Honold optimiert.

1.2 Blockcopolymere

Blockcopolymere sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei kovalent miteinander verbundenen Homopolymeren bestehen. Diese bilden eine besondere Klasse innerhalb der Copolymeren. Die Blockcopolymere werden nach Anzahl der verknüpften Homopolymere unterschieden. So gibt es Di-, Tri-, und Multiblockcopolymere. Neben der linearen Verknüpfung der Polymere können auch Propf- oder Sternpolymere gebildet werden (siehe Abbildung 1.7).[22]



Abbildung 1.7: Strukturen verschiedener Blockcopolymere; 1) AB-Propfblockcopolymer 2) AB-Diblockcopolymer 3) ABC-Triblockcopolymer

In einem Blockcopolymer können Homopolymere mit unterschiedlichen Eigenschaften verbunden werden. Im weiteren Sinne können so auch amphiphile Systeme entstehen. In diesem Fall beschränkt sich der Begriff nicht nur auf die Kombination von hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften, sondern ist in vielfältige Bereiche übertragbar.

Die Eigenschaften der Blockcopolymere lassen sich durch die Auswahl der Monomere beeinflussen. Viele Blockcopolymere werden mit

Isopren, Styrol oder 2- und 4-Vinyl-Pyridin als Monomere hergestellt. Auch andere Monomere wie Ethylenoxid, Methylmethacrylat oder Butadiene sind zu erwähnen.[23] Diese Monomere werden alle mittels anionischer Polymerisation verarbeitet.

Durch andere Techniken konnten wichtige neue Materialien hergestellt werden, wie z.B. Polyurethan.[22] Die Blocklängenverhältnisse und die Anzahl der verschiedenen Blöcke haben starken Einfluss auf das Verhalten der Polymere. So können Löslichkeit und das Phasenverhalten gezielt gesteuert werden. Die chemische Unverträglichkeit der einzelnen Teile des Polymers führen häufig zu Mikrophasenseparation und damit zur Ausbildung von geordneten Morphologien.

Anwendungen finden Blockcopolymere vor allem durch ihre Neigung, sich sowohl in Bulk wie auch in Lösung selbst zu organisieren. Die dadurch gebildeten Nanostrukturen können vielfältig verwendet werden. Durch Veränderung des Molekulargewichts, der chemischen Struktur, der Molekülarchitektur oder des Blocklängenverhältnisses können nicht nur die Größe der Nanostruktur verändert werden, sondern auch die gebildeten Morphologien gesteuert werden.[23]

In dieser Arbeit wurden als Polymere der Polystyrol-Polyisopren und der Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen verwendet. Das Polymer ist in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt.

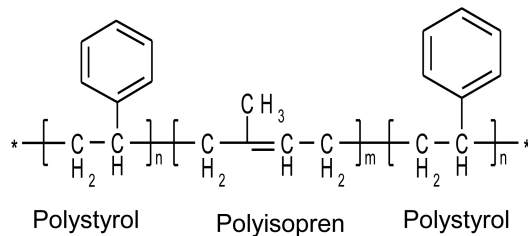


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung des Triblocks SIS

1.2.1 Synthese

Mit der Entdeckung der lebenden Anionischen Polymerisation in den 1950ern war es möglich, wohldefinierte Polymere herzustellen.[23] Neben einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung ist die Möglichkeit, sequentielle verschiedene Monomere miteinander zu verbinden, ein großer Vorteil. In einer Zweischritt Polymerisation können dann

Diblockpolymere erhalten werden. Die Synthese kann dann theoretisch beliebig erweitert werden, um so Tri- und Multiblockcopolymere zu erhalten. Verwendet man hingegen ein n-funktionalisiertes Kupplungsreagenz erhält man ein Stern-Blockcopolymer (bei $n=2$ erhält man ein Triblockcopolymer) (siehe Abbildung 1.7).

Die Reaktion wird durch einen Initiator gestartet. Bei dem Initiator handelt es sich meistens um organometalische Verbindungen mit geringem Molekulargewicht. In den letzten Jahren haben sich dabei Lithium-Verbindungen durchgesetzt. [15] Diese Polymerisationstechnik ergibt eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, da der erste Schritt der Reaktion sehr schnell stattfindet und damit alle Start-Monomere gleichzeitig entstehen.[24] Die Reaktion verläuft über einen nucleophilen Angriff des Carbanions an ein weiteres Monomer, das das anionische Reagenz bildet. Da es keine Abbruchreaktion oder Kettentransferreaktionen gibt, bleibt das Anion, auch nachdem alle Monomere verbraucht sind, weiter aktiv. Dadurch kann ein neues Monomer direkt eingefügt werden.

Die anionische Polymerisation hat viele Vorteile, aber auch limitierende Faktoren. In der anionischen Polymerisation können nur einige Monomere verwendet werden, diese müssen Carbanionen oder Oxanionen bilden, also starke Nucleophile sein. Bei der Synthese von Blockcopolymeren gibt es noch weitere Einschränkungen. So muss das Carbanion des ersten Blocks nukleophiler sein als das zweite Monomer, damit dieses als Initiator verwendet werden kann. Das zweite Monomer muss sehr rein vorliegen, da es sonst zu Abbruchreaktionen kommen kann.

Neben der anionischen Polymerisation gibt es auch noch viele andere

Synthesevarianten.[25] Dabei können Kettenwachstum oder Stufenreaktion als zugrunde liegende Mechanismen unterschieden werden.[26] Bei der Stufenreaktion werden die Monomerbausteine schrittweise über

Additions- oder Kondensationsreaktionen miteinander verbunden. Die Polymerkette wird schrittweise aufgebaut und erst am Ende der Reaktion liegt die gewünschte Polymerlänge vor (siehe Abbildung 1.9).

Bei der Kettenwachstumsreaktion können nun sowohl Monomere als auch bestehende Polymerketten aneinander geknüpft werden und so zu einer größeren Kette zusammenwachsen. Der Reaktionsstart erfolgt über einen Initiator, der sowohl radikalisch als auch ionisch sein kann. Bei diesem Syntheseweg liegen schon früh Polymerketten der endgültigen Länge vor. Neben der ionischen und radikalischen Polymerisationsvariante zählt zu dieser Gruppe auch die Katalysator vermittelte Koordinationpolymerisation.

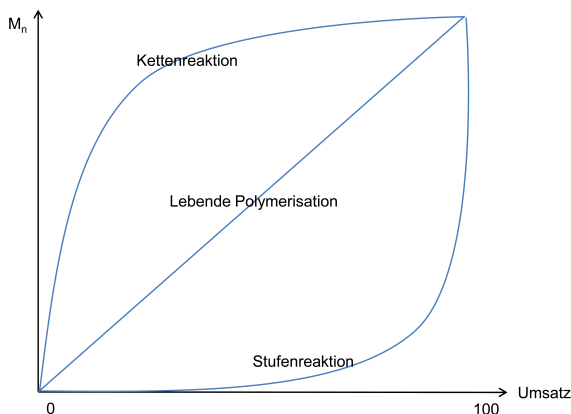


Abbildung 1.9: Polymerisationsgrad in Abhängigkeit des Umsatzes bei den unterschiedlichen Polymerisationstechniken

Die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere wurden mittels

Anionischer Polymerisation hergestellt.

1.2.2 Phasenverhalten

In der aktuellen Forschung besteht ein großes Interesse, Mischungen unterschiedlicher Polymere herzustellen, um so unterschiedliche Eigenschaften zu kombinieren. Wenn zwei Polymere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gemischt werden, kommt es aber meist zu makroskopischer Entmischung. Dieses Phänomen wird durch Verwendung von Blockcopolymeren verhindert. [27] Das Bestreben der unterschiedlichen Blöcke sich zu separieren, bzw. sich separat zu aggregieren, führt zur Bildung kleiner Domänen und damit zu Überstrukturen. Die Größe der Domänen hängt von der Länge der einzelnen Blöcke ab. Die mikroskopische Entmischung sorgt dafür, dass das System neue physikalische Eigenschaften zeigt.

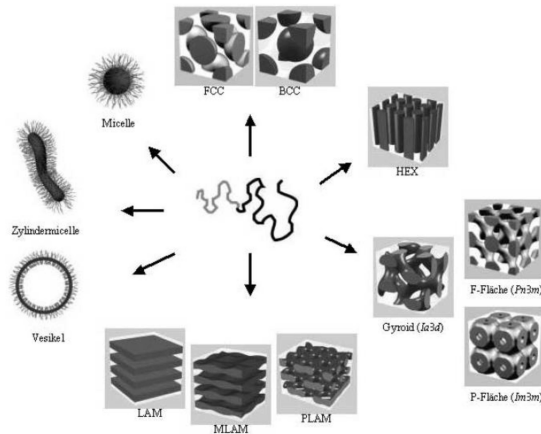


Abbildung 1.10: Darstellung der möglichen Morphologien einer Blockcopolymers

Das Phasenverhalten der AB-Blockcopolymere wird von drei synthetisch kontrollierbaren Faktoren bestimmt. Zuerst der Gesamtpolymerisationsgrad N , zweitens der durch die Architektur der Mor-

phologie gegebene Zwang n und der Volumenanteil des Blockteils A welcher mit f bezeichnet wird. Die Faktoren n und f werden zu einem Faktor zusammengefasst. Der dritte Faktor ist die Kraft, die zwischen den beiden Blöcken wirkt, die nach Flory-Huggins als χ bezeichnet wird. Die ersten beiden Faktoren werden von der Polymer Stöchiometrie bestimmt und χ von der Wahl der Monomere A und B.

Im Gleichgewicht ordnet sich ein Diblockcopolymer in der Konfiguration mit der kleinstmöglichen freien Energie an. Die sich bildende scharfe Grenzfläche sollte so klein wie möglich sein, da eine große Grenzfläche enthalpisch ungünstig ist. Dagegen wirkt, dass sich die Polymerketten bei einer kleinen Grenzfläche sehr stark strecken müssen, was wiederum energetisch ungünstig ist. Es bilden sich hochgeordnete thermodynamisch stabile Morphologien aus.

Um das Phasenverhalten zu beschreiben, muss vor allem das Produkt von χ und N betrachtet werden. Diese beiden Werte beschreiben sowohl den Entropie- als auch den Enthalpieanteil der Phasenseparation. Es können drei Bereiche mittels des Produktes χN beschrieben werden: Die beiden Grenzfälle strong segregation limit (SSL) $\chi N > 100$ und weak segregation limit (WKL) $\chi N \sim 10$ und die Region zwischen diesen beiden, die als intermediate segregation limit bezeichnet wird. Das heißt also, je größer der Wert von χN ist, umso stärker sind die Phasen separiert.

In Abbildung 1.12 ist das Phasendiagramm nach Matsen und Bates dargestellt [29],[30] das die Ausbildung der Phasen in einem Diblock-Copolymer in Abhängigkeit von χN und dem Volumenanteil f der Komponente A beschreibt.

In diesem Diagramm erkennt man, dass erst ab einem Wert ~ 10 für χN eine Phasenseparation stattfindet. Mit steigendem χN Werten wird auch schon bei kleinen Volumenbrüchen eine Separation beobachtet. Auch die möglichen Überstrukturen sind dabei stark von χN

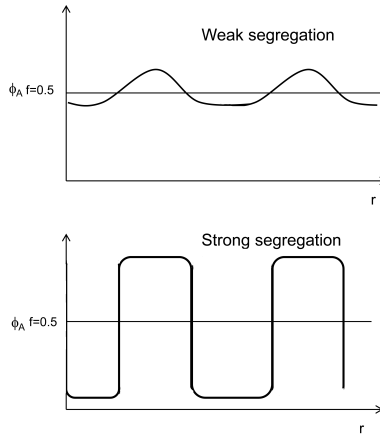


Abbildung 1.11: Das eindimensionale Konzentrationsprofil zeigt die Grenzfälle der WSL und SSL.[28]

abhängig.

Jedes Blockcopolymer zeigt abhängig von den Monomeren ein leicht verschiedenes Phasendiagramm.

Die häufigsten Morphologien von Diblockcopolymeren sind in Abbildung 1.10 dargestellt. ABA-Triblockcopolymere zeigen ein sehr ähnliches Phasenverhalten,

ABC-Triblockcopolymere sind ungleich komplexer. [31]

In einem ABA-Triblockcopolymer wird ein weicher Polymerblock häufig von zwei harten Segmenten eingeschlossen. Das in dieser Arbeit verwendete PS-PI-PS ist ein Beispiel für ein solches System. Das Polystyrol aggregiert zu festen glasartigen Domänen, die von dem weichen, elastischen Polyisopren als Matrix umgeben und zusammengehalten werden.

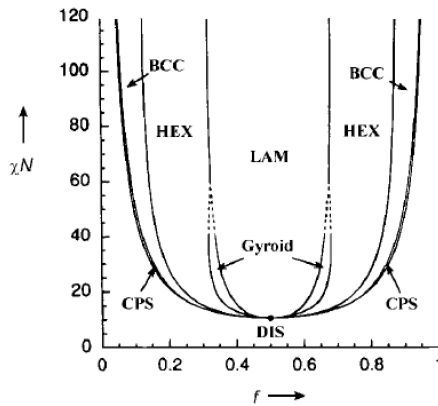


Abbildung 1.12: Das Phasendiagramm nach Matsen und Bates.[22]
 Aufgetragen werden hier die Unverträglichkeit χN
 gegen den Volumenanteil f des kleineren Blockteils.

1.3 Nanotechnologie

Die Nanotechnologie befasst sich mit Strukturen, die kleiner als 100 nm sind.[32] Beim Übergang in die Nanoskala können neue Effekte und Phänomene beobachtet werden. Es kommt zu zunehmender Dominanz quantenphysikalischer Effekte und die Oberflächeneigenschaften werden immer wichtiger. Man kann häufig Selbstorganisationsphänomene beobachten.

Zur Synthese der Strukturen kommen zwei Strategien in Frage, die sogenannte top-down Synthese und die bottom-up Synthese.[33][34] Bei der top-down Strategie werden große Strukturen immer weiter verkleinert z.B. durch Lithographie. Bei dieser Strategie können Strukturen nur bis zu einer bestimmten Größe, meist über 100 nm, hergestellt werden. Die Lithographie hat noch weitere Nachteile. Die Synthese kann Unebenheiten und Verunreinigungen verursachen, die Probleme in der Anwendung der Strukturen verursachen können.

In dieser Arbeit werden die verwendeten Nanostrukturen mittels der bottom-up Strategie hergestellt. Dabei werden die Strukturen gezielt aus molekularen bzw. atomaren Strukturen aufgebaut. Die Synthese verläuft, indem sich Monomere nach Zugabe eines Precursors bilden. Nachdem eine gesättigte Lösung entstanden ist, bilden sich in der Nukleationsphase langsam Kristallisationskeime. Sobald die Konzentration wieder fällt, beginnt die nächste Phase, die Wachstumsphase. In dieser wachsen die Partikel und keine neuen Keime werden gebildet. Durch diese unterschiedlichen Schritte werden sehr monodisperse und hochkristalline Teilchen gebildet.

Man kann zwischen drei Basisstrukturen unterscheiden. Die punktförmige Struktur, wo alle drei Dimensionen kleiner als 100 nm sind. Die linienförmige Struktur hier sind zwei Dimensionen nanoskalig also Drähte und Röhren. Bei Schichtstrukturen liegt nur eine Dimension im Nanometer-Bereich vor. Es gibt auch inverse Nanostrukturen z.B. Poren.

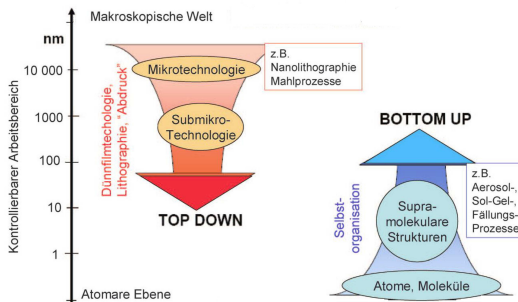


Abbildung 1.13: Synthesestrategien zur Nanopartikelherstellung [35]

Die Einbringung von Nanostrukturen kann die Eigenschaften herkömmlicher Materialien stark verändern. Es kann eine deutlich höhere Härte, Bruchfestigkeit und Zähigkeit bei niedrigen Temperaturen, eine Superelastizität bei hohen Temperaturen, sowie UV-Stabilität erreicht werden.

Nanostrukturen können auch direkt verwendet werden. Dabei werden die hohe chemische Selektivität und deutlich vergrößerte Oberflächenenergie genutzt. Diese Eigenschaften werden bei den Anwendungen im Bereich Oberflächenfunktionalisierung und Katalyse verwendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist Energieumwandlung. In der Industrie finden sie Anwendung in der Informationsverarbeitung, den Lebenswissenschaften und auch in der Sicherheits- und Rüstungsindustrie.

Nanopartikel können nach ihren Eigenschaften in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. So können sie z.B. nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit oder magnetischen Eigenschaften unterscheiden werden.

1.3.1 Quantumdots

Quantenpunkte sind sphärische Nanostrukturen, die meist aus Halbleitermaterialien bestehen. In dieser Arbeit wird mit Cadmiumselenid, Zinkoxid und Bleisulfid gearbeitet.

Die Eigenschaften der Quantenpunkte liegen zwischen denen des Bulkmaterials und denen einzelner Atome. In einem klassischen Halbleiter hat man eine Bandstruktur, die über den gesamten Raum verteilt ist und damit den Ladungstransport in alle Raumrichtungen möglich macht.[36]

Im Gegensatz dazu wird in einem Quantenpunkt die Beweglichkeit eingeschränkt, so dass kein kontinuierlicher, sondern nur noch ein diskreter Transport stattfindet. Dieser Transport verhält sich nach den Regeln der Quantenmechanischen Gesetze und kann mit dem Größenquantisierungseffekt erklärt werden, der graphisch in Abbildung 1.14 dargestellt ist. Dieser zeigt die Abhängigkeit der Energieniveaus von der Größe des Clusters. Die Aufspaltung hängt von der Anzahl der beteiligten Atome und der Wechselwirkung zwischen dem Elektronen-Loch Paar, die materialspezifisch ist, ab. Die Größe der Bandlücke entspricht dabei dem Abstand zwischen dem HOMO (highest occupied molecular orbital) und dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Systems. Je mehr Atome in einem Molekül vorhanden sind, umso dichter rücken sie zusammen, da sich die Anzahl der beteiligten Energiezustände erhöht. Je nach verwendetem Material können so ab einer bestimmten Atomanzahl Halbleitereigenschaften beobachtet werden. Das heißt also, dass ein Elektronen-Loch Paar entstehen kann.

Vergrößert sich das Cluster weiter, kommt es zum Übergang in das Bulk-Material. Hier überlappen die einzelnen Energieniveaus so stark, dass ein quasikontinuierliches Band entsteht.

In einem Quantenpunkt sind viele verschiedene Elektronenübergänge möglich und zu beobachten. Das hat weitere außergewöhnliche optische Eigenschaften zur Folge. Zur Berechnung

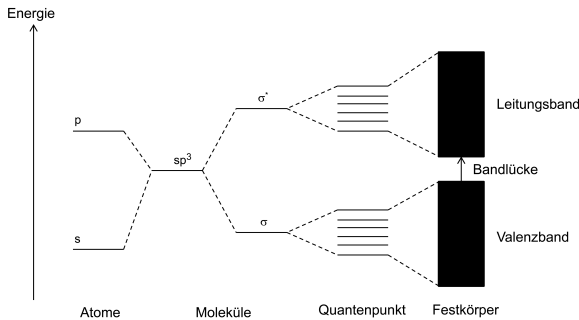


Abbildung 1.14: Größenquantisierungseffekt

der Energieniveaus müssen stark vereinfachte Modelle verwendet werden. Bei

Berücksichtigung aller beeinflussenden Faktoren wäre eine Lösung der Schrödinger Gleichung nicht möglich.

Die Abhängigkeit von der benötigten Wellenlänge bzw. der Photonenenergie zur Anregung der Quantenpunkte von der Größe der Partikel beschreibt den größten Vorteil der Quantenpunkte. Dadurch können durch Änderung der Größe, Form und Zusammensetzung der Partikel die optoelektronischen Eigenschaften nach Bedarf eingestellt werden.

Quantenpunkte zeigen besondere optische Eigenschaften. Die Partikel absorbieren Licht und reemittieren in einer anderen Wellenlänge, da das Zurückfallen des Elektrons immer vom LUMO stattfindet. Fluoreszenzeffekte dieser Art sind auch bei anderen Verbindungen zu beobachten, allerdings zeigen Quantenpunkte eine sehr große Quantenausbeute und ein sehr symmetrisches Emissionsspektrum. Es sind eine Vielzahl von Phasenübergängen möglich, da Photonen unterschiedlicher Wellenlängen absorbiert werden können.

Die möglichen Anwendungsfelder der Quantenpunkte sind sehr vielfältig. Eine Übersicht gibt die Abbildung 1.15.

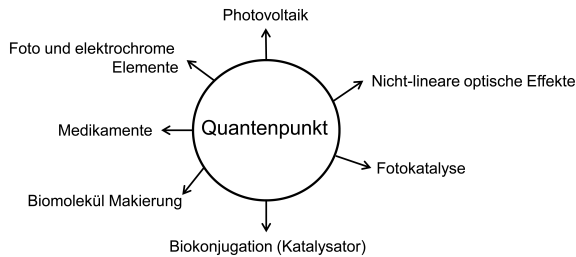


Abbildung 1.15: Mögliche Anwendungsfelder der Halbleiter Nanokristalle

In dieser Arbeit wird besonders die Anwendung in der Photovoltaik untersucht. Nimmt man ein Donormaterial, wie z.B. Farbstoffe oder leitfähige Polymere, dessen LUMO nahe dem leitenden Band des Halbleiters liegt, ist es möglich, die Ladung des angeregten Donors auf den Quantenpunkt zu übertragen. Dieses Elektron kann dann in Richtung einer Elektrode geleitet werden und dort wieder abgegeben werden. Diese Eigenschaften sind eine Grundvoraussetzung für den Aufbau einer Solarzelle.

1.4 Nanokomposite

Nanokomposite bestehen aus Nanofüllstoffen, die in ein Matrixmaterial gebettet werden. Sie stellen eine neue Materialklasse da. Seit Anfang der 1990er werden vor allem Kunststoffe als Matrixmaterialien verwendet.[1][37] Die Eigenschaften dieser Kunststoffe können dabei stark verändert werden. So können die mechanischen Eigenschaften technischer Polymere verändert werden. Es können Halbleiter eingefügt werden, um so mögliche Schritte in Richtung Solarzellen zu gehen. Aber auch Lichtabsorption in transparenten Materialien kann erreicht werden, wodurch diese z.B. als UV-Schutz verwendet werden können.[38]

Die Eigenschaften technischer Polymere werden stark vom Füllgrad bestimmt. Häufig führen schon sehr geringe Füllgrade zu Veränderungen der Eigenschaften. Dabei ist vor allem der Abstand zwischen den Nanopartikeln entscheidend.

Nanopartikel haben die Tendenz, in der Matrix zu aggregieren, da dadurch die Grenzflächenenergie minimiert wird. Die große Oberfläche der Partikel führt zu diesem Effekt. Um dieses zu verhindern, gibt es mehrere Ansätze. Hier sind zum Beispiel *in situ* Polymerisation und kinetisches Einschliessen zu nennen.

In dieser Arbeit wird eine weitere Variante verwendet, das sogenannten Polymerbrush System. Die Nanopartikel werden von einer Polymerhülle umgeben. Allerdings reicht es nicht, eine geschlossene Hülle aufzubauen, da es weiterhin zu Aggregation kommen würde. Deswegen müssen die Polymerliganden mittels eines Ligandenaustausch-Verfahrens, mit jeweils einer Ankergruppe auf der Oberfläche aufgebracht werden.[39]

Wenn viele solcher Polymerliganden aufgebracht werden, entsteht eine bürstenartige Polymerschicht. Es ist dabei entscheidend, dass eine hohe Dichte der Polymerketten auf der Oberfläche erreicht wird. Dadurch werden die Polymerketten in eine gestreckte Form gezwungen, die sogar ausgeprägter sein kann als die typische Größe der ge-

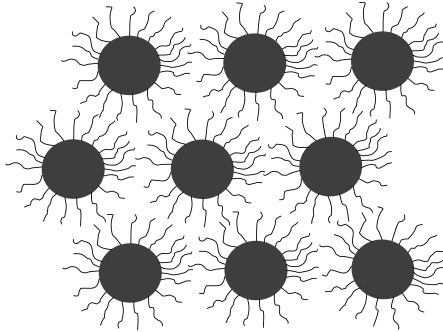


Abbildung 1.16: Polymerbrush auf Nanopartikeln

streckten Kette. Die Rückfaltung der Ketten, wie es sonst in Lösung stattfindet wird verhindert. Die Agglomeration wird verhindert, da der erzwungene Abstand der Partikel so groß ist, dass die Van-der-Waals Kräfte nicht mehr wirken können und die Partikel nicht mehr voneinander angezogen werden.[40]

Wenn die Partikel jetzt zu einem Homopolymer gemischt werden, in dem die verwendeten Liganden dem Matrix Polymer entsprechen, kann man eine vollständige Mischung dieser erreichen. [1]

Die Mischbarkeit wird ermöglicht, da durch den bürstenartigen Aufbau die Dichte der Polymerschicht an ihrer Grenze gering ist und so die Matrixpolymere eine ausreichende konformative Freiheit haben.

1.4.1 Blockcopolymer-Nanokomposite

Blockcopolymer-Nanokomposite eröffnen ein vollkommen neues Anwendungsfeld.

Bei mikrophasen-separierten Blockcopolymeren können die Nanopartikel selektiv in eine Phase eingebracht werden. Das macht es möglich, Nanopartikel räumlich definiert in ein Komposit einzufügen. Die Selektivität wird durch Beschichtung der Nanopartikel mit dem jeweiligen Polymer der Domäne erreicht. Das heißt also, dass die Mikrodomänenselektivität eine räumliche Anordnung verursacht. Die Nanopartikel könnten dadurch geordnete Überstrukturen ausbilden.

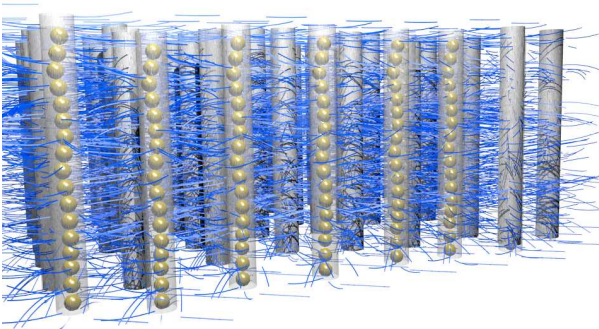


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung der Zylinder in einem PS-PI-PS Triblockcopolymer mit eingebetteten Nanopartikeln

Neben der Veränderung einiger Polymereigenschaften, wie man sie auch schon bei Homopolymerkompositen sieht, erwartet man hier noch weitere Effekte durch die Zugabe von Nanopartikeln. So sollte es möglich sein, den Stabilitätsbereich der Mikrodomäne nachträglich zu verschieben und so verschiedene Überstrukturen des gleichen Polymeres zu erhalten. Ein weiteres Phänomen ist die Existenz eines Größenausschlusseffekts.

Neben der in dieser Arbeit verwendeten Beschichtung der Nano-

partikel mit dem jeweiligen Matrixpolymer werden in der Literatur noch andere Herstellungswege vorgeschlagen. Es ist möglich, die Nanopartikelsynthese durch Reduktion innerhalb der Mikrodomäne durchzuführen.[41] Allerdings ist das nur mit einer Größenverteilung von 20 Prozent möglich.[42]

Bei kleineren Systemen, also kürzeren Polymerketten, entstehen neue Probleme. Am Beispiel des Triblockes PS-PI-PS soll dieses erläutert werden. Man erhält Polystyrol-Zylinder in einer Polyisopren-Matrix. Je nach Durchmesser der Zylinder liegen die Polystyrolketten mehr oder weniger gestreckt vor. Je gestreckter sie sind, desto größer ist der Entropieverlust des Systems. Werden nun Nanopartikel in das System eingebracht, kommt es zu weiteren Konformations-Entropieverlusten. Das System verhindert es, indem die Nanopartikel außerhalb der Domänen agglomerieren es kommt zu einem Größenausschlusseffekt.

1.5 Solarzellen

Solarzellen sollen Licht in Energie umwandeln, es wird fast immer Sonnenlicht als Strahlungsquelle verwendet. Die Funktion der Zellen basiert auf dem 1839 von Bequerel entdeckten Photoeffekt.[43] Der Photoeffekt beschreibt die Freisetzung von Ladung in einem Festkörper aufgrund von Lichteinstrahlung.[44],[45],[46]

Grob werden die Solarzellen in zwei Gruppen unterteilt, den Dünnschicht- und Dickschichtsolarzellen. Diese Unterteilung gilt über alle Arten der Solarzellen. Die Zellen werden auch durch ihre Ausgangsmaterialien unterschieden. Der Grundaufbau ist in allen Zellen gleich bzw. sehr ähnlich. Als Material wird meistens Silizium, aber auch organische Materialien[47] oder andere Halbleitermaterialien, wie Nanopartikel, verwendet. Der grundlegende Aufbau wird in Abbildung 1.18 gezeigt.

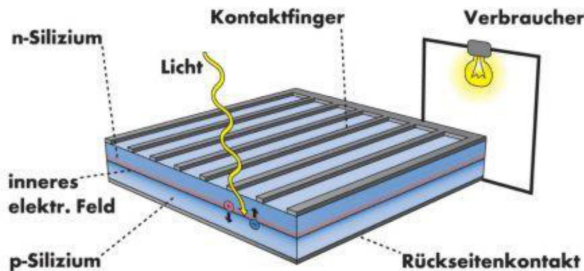


Abbildung 1.18: Schematischer Aufbau einer Solarzelle

Der Aufbau wird am Beispiel der gebräuchlichen Siliziumsolarzelle erläutert.

Das verwendete Silizium muss dotiert werden. Dotierung heißt in diesem Fall, dass chemische Elemente, mit mehr oder weniger Valenzelektronen, definiert in die Struktur eingebracht werden. Hierbei

wird entweder ein Ladungsträgerüberschuss (p-Halbleiter) oder ein Unterschuss erzeugt (n-Halbleiter). Diese beiden Schichten werden aufeinander gebaut. Dadurch entsteht ein sogenannter p-n-Übergang. Dieser Übergang ermöglicht die Bildung eines inneren elektrischen Feldes, das zur Freisetzung der Ladungsträger führt. Wenn die beiden unterschiedlich dotierten Halbleiter aus dem gleichen Material sind, nennt man es homojunction, bei unterschiedlichem Material heterojunction. Trifft ein Photon auf einen Halbleiter mit der Bandlücke E_g , nehmen die Elektronen die Energie $E = h\nu$ auf. Ist diese Energie größer als die Bandlücke, wird ein Elektron vom Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) gehoben.

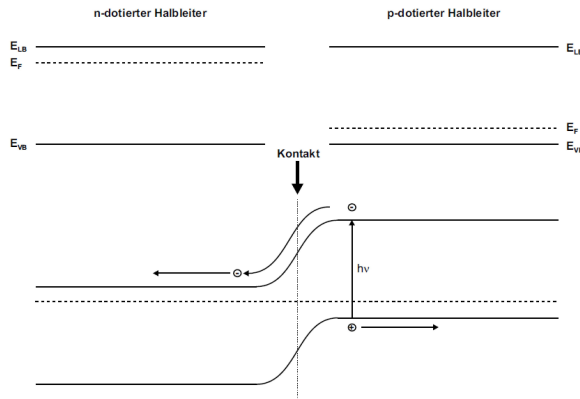


Abbildung 1.19: p-n-Übergang als Grundlage der Ladungstrennung

Das gebildete Elektronen-Loch-Paar muss getrennt werden das wird in Abbildung 1.19 beschrieben. Durch das innere elektrische Feld werden die Löcher zum p-Kontakt hin beschleunigt und die Elektronen zum n-Kontakt. Es kommt häufig zu Rekombinationen der Elektronen und Löcher, wodurch Wärme frei wird. Über die Metallkontakte an der Oberfläche kann die entstehende elektrische Spannung abgegriffen werden.

Die Größe der Photospannung und des Photostroms hängt von der

Bandlücke E_g des Halbleiters ab. Bei einer großen Bandlücke entsteht zwar eine hohe Photospannung, aber nur ein kleiner Photostrom, da nur wenige Photonen die nötige Energie mitbringen, um die Elektronen in das Leitungsband anzuheben. Bei einer kleinen Bandlücke entsteht ein hoher Photostrom, da viele Elektronen angeregt werden können und damit viele Ladungsträger zur Stromerzeugung beitragen. Da die elektrische Leistung der Solarzelle dem Produkt aus Strom und Spannung entspricht, muss ein ideales Maß der Bandlücke gefunden werden. In Abbildung 1.20 wird der Verlauf von Photostrom und Photospannung gezeigt. Die maximale elektrische Leistung $P_{El_{max}}$ ergibt sich aus dem Maximum von Strom I_{mpp} und Spannung U_{mpp} und wird als maximum power point (mpp) bezeichnet.

Der Wirkungsgrad η der Solarzelle ergibt sich aus dem Quotienten

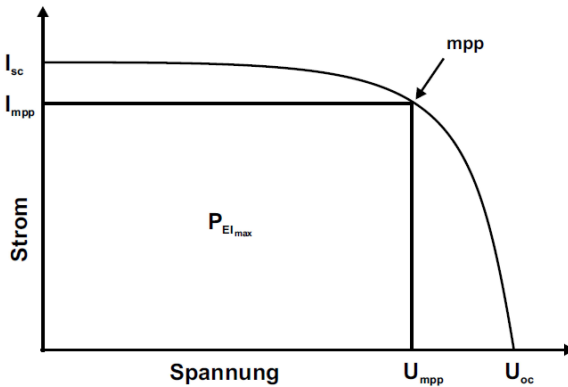


Abbildung 1.20: Graphische Darstellung des maximum power point (mpp)

ten der eingestrahnten Lichtleistung und der maximalen elektrischen Leistung der Solarzelle.[48]

$$\eta = \frac{P_{Elmax}}{P_{Li}} = \frac{I_{mpp}U_{mpp}}{P_{Li}} = \frac{I_{sc}U_{oc}FF}{P_{Li}} \quad (1.1)$$

mit dem Füllfaktor (FF)

$$FF = \frac{I_{mpp}U_{mpp}}{I_{sc}U_{oc}} \quad \begin{array}{l} I_{sc} : \text{Kurzschlussstrom} \\ U_{oc} : \text{Leerlaufspannung} \end{array} \quad (1.2)$$

Mit dem solaren Spektrum (AM 1.5, gilt für das solare Spektrum in gemäßigten Breitengraden) ergibt sich damit für einen Wirkungsgrad einer Solarzelle als Funktion der Bandlücke eines Halbleiters ein Maximum bei 1.35 V. Ein geeigneter Halbleiter sollte dementsprechend eine Bandlücke in der Nähe dieses Wertes haben. Abbildung 1.21 zeigt dies für einige Halbleiter.

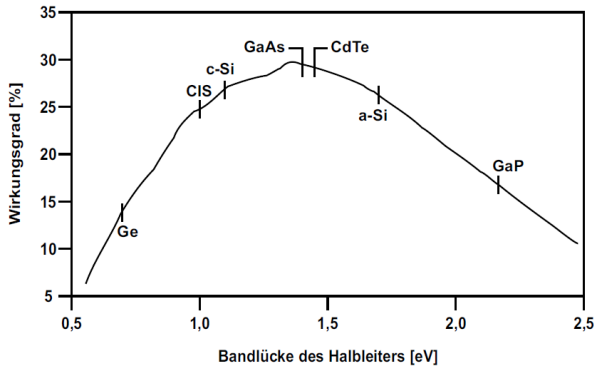


Abbildung 1.21: Theoretischer Wirkungsgrad der Solarzellen mit unterschiedlichen Halbleitermaterialien, dabei liegen kristallines und amorphes Silizium, sowie GaAs in der Nähe der idealen Bandlücke von Halbleitern [49]

Beim Aufbau einer Solarzelle muss darauf geachtet werden, möglichst viel Licht zu nutzen. Da Licht innerhalb der Zelle stark abgeschwächt wird, muss der p-n-Übergang sehr dicht an der Ober-

fläche gelagert sein. Dafür wird stark n-dotiertes Silizium in einer dünnen Schicht auf der der Sonne zugewandten Seite aufgebracht und darunter eine dicke Schicht leicht p-dotiertes Silizium. Das Sonnenlicht wird dadurch hoch effizient verwendet und man hat eine weit in das Material hineinreichende Übergangszone. Die Deckelelektrode muss transparent sein und es wird eine Antireflexschicht aufgebracht, um den Reflexionsgrad zu verringern.

Heutzutage basieren noch fast 95% der verwendeten Solarzellen auf Silizium als Halbleitermaterial. Silizium hat viele Vorteile. Es ist in großen Mengen vorhanden (zweithäufigste Element der Erde), die Produktion ist in großer Menge möglich und die Zellen haben eine lange Lebensdauer. Nachteile der Siliziumsolarzellen ist die sehr teure und aufwendige Herstellung. Das Silizium muss hochrein sein. Neben den rein Anorganischen Solarzellen verwendet man auch Organische Solarzellen. Sie bestehen häufig aus Fulleren und leitfähigen Polymeren. Auf dieses System wird hier aber nicht näher eingegangen. Für diese Arbeit interessant sind die sogenannten Hybridsolarzellen, bei denen organische und anorganische Bestandteile kombiniert werden.

1.5.1 Hybridsolarzellen

In einer Hybridsolarzelle werden häufig Nanopartikel als Halbleiter verwendet. Die Nanopartikel fungieren als p-Halbleiter, also als Akzeptor. Als Donor fungieren meistens leitfähige Polymere, die den n-Halbleiter darstellen.[50],[51]

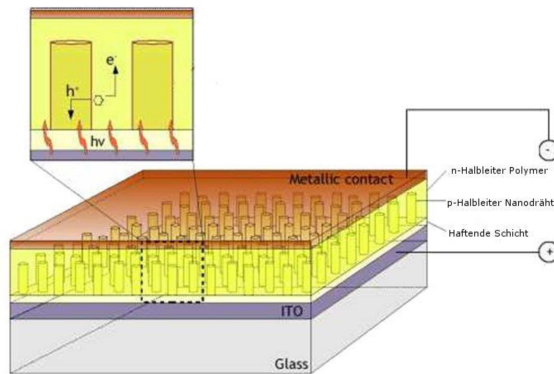


Abbildung 1.22: Beispielhafter Aufbau einer Hybridsolarzelle.[52]

Die Hybridsolarzelle kombiniert die Vorteile einer anorganischen und einer organischen Solarzelle. In diesem System kann das generierte Elektronen-Loch-Paar sehr effizient getrennt werden. [53] In Abbildung 1.22 ist beispielhaft der Aufbau einer Hybridsolarzelle dargestellt. In diesem Beispiel werden als Elektronenakzeptor Nanodrähte verwendet. Die Form soll die Aggregation der Nanopartikel verhindern. Die Drähte werden dann mit dem Polymer ummantelt.[52] Aber auch andere Aufbauten sind in der Literatur beschrieben.[54], [55], [56], [57]

Der große Vorteil der Nanopartikel ist, dass sie selber effizient Sonnenlicht absorbieren. Durch Variation der Partikelgröße kann das Sonnenspektrum stärker ausgenutzt werden als bei anderen Solar-

zellen. Durch diese große Bandbreite können auch unterschiedliche Polymere verwendet werden, da die Nanopartikel häufig an das Polymer angepasst werden können. Auch die Polymere können chemisch modifiziert werden, um die Energiezustände anzupassen. Die Energiezustände der Nanopartikel können mittels der Größe der Teilchen durch den Größenquantisierungseffekt modifiziert werden (siehe Abschnitt Quantenpunkte). Durch die enormen Variationsmöglichkeiten für beide Materialien können die optimalen Konditionen für die Solarzelle gefunden werden. So können z.B. neben dem absorbierten Lichtspektrum auch der Energiegewinn und die Ladungstrennung verbessert werden.

Die Hybridsolarzelle ist besonders effizient, wenn die Nanopartikel gut und sehr hoch konzentriert in der Polymermatrix verteilt sind. Das Problem ist, dass Nanopartikel zu Aggregation neigen. Während der Synthese werden diese häufig mit stabilisierenden Liganden umgeben. Diese Liganden wirken in der Solarzelle isolierend, so dass eine neue Strategie für die Verteilung der Nanopartikel innerhalb der Matrix gefunden werden muss. Eine Möglichkeit ist der Ligandenaustausch.

Der momentan zu erreichende Wirkungsgrad überschreitet nur im Labortest die 5% Hürde. Um ihn zu verbessern, müssen die elementaren Schritte des Ladungstransport und Ladungstransfer besser verstanden und optimiert werden. Dazu soll neben der Optimierung der Komponenten auch die Architektur der Solarzelle verbessert werden.

Aufbau Hybridsolarzelle Die Solarzelle wird aus anorganischen und organischen Segmenten aufgebaut. Für die anorganische Komponente werden meistens Halbleiter Nanopartikel verwendet. Vor allem CdSe[58] und ZnO[59][60] werden bisher verwendet. Aber auch TiO₂[61], PbS[62] und PbSe[63] werden in der Literatur erwähnt. Als organische Bestandteile werden häufig Polymere verwendet. Diese elektrisch leitfähigen Kunststoffe erweisen sich als höchst spannendes Forschungsfeld. Auf ihre Funktion und Herstellung wird genauer im Kapitel Polythiophen eingegangen. Entscheidend im Aufbau der Solarzelle ist der p-n-Übergang, also der Übergang zwischen Polymer und Nanopartikel. An diesem Übergang wird die Ladung, also

das Excitonenpaar, getrennt. Die durchschnittliche Entfernung zwischen Bildung des Excitonenpaars und der Trennung sollte 20 nm nicht überschreiten, da das Paar nur eine kurze Zeit existiert bevor es rekombiniert. Deshalb sollte auch die Größe der einzelnen Domänen 20 nm nicht stark überschreiten. Gleichzeitig sollte der Anteil an Nanopartikeln so hoch wie möglich im Hybridsystem sein. In der Literatur wird beschrieben, dass eine Effizienzsteigerung im Vergleich zum reinen Polymer erst bei 60% Nanopartikel, hier ZnO, erreicht werden kann. Die Effizienz wird auch stark von anderen Faktoren beeinflusst, wie z.B. bei der Herstellung verwendeten Lösungsmittel, da es Einfluss auf die Morphologie hat.[64]

In der Literatur werden zwei Systeme häufig diskutiert. Einmal der vorher erwähnte Aufbau, in dem Nanodrähte von dem Polymer umgeben sind und so eine geordnete Struktur gegeben ist. Dieser Aufbau ermöglicht einen sehr guten Ladungstransport.

Häufig wird auch Bulkmaterial vorgeschlagen, da hier durch die Verwendung von Quantenpunkten eine größere Oberfläche entsteht und dadurch mehr p-n-Übergänge erhalten werden. Dieses System wird bei rein organischen Solarzellen bevorzugt verwendet. Bei diesem System entstehen mehr Excitonpaare. Allerdings geht viel Ladung durch Rekombination verloren, da der Ladungstransport nicht klar verläuft. [64] Ein solches System ist in Abbildung 1.23 dargestellt. Neben der Darstellung der Zelle sieht man hier auch das Energielevel-Diagramm dieses Systems, das nochmal deutlich den Vorteil der Verwendung von Quantenpunkten zeigt, da hier die Energielevel sehr gut aufeinander angepasst sind.

Um beide Systeme zu kombinieren, soll in dieser Arbeit versucht werden, eine geordnete Struktur, ähnlich wie bei den Nanodrähten, mit der großen Oberfläche der Quantenpunkte zu kombinieren. Das soll durch gezielte Steuerung der Anordnung der Nanopartikel im System erreicht werden.

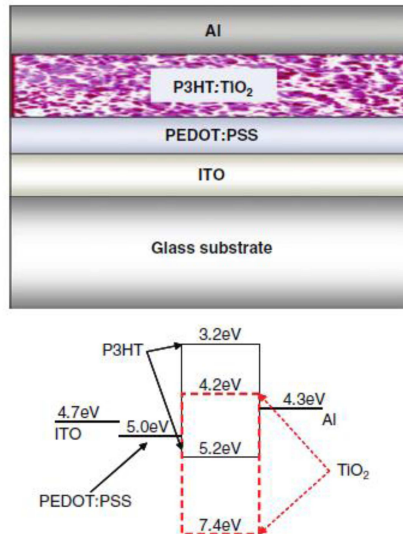


Abbildung 1.23: Darstellung einer Bulk-Hybridzelle am Beispiel eines P3HT:TiO₂ Systems und das Energie Level Diagramm dieses Systems

Neben diesen hochkomplexen Aufbauten soll auch auf den einfachsten Aufbau eingegangen werden. Der einfachste Aufbau ist eine Sandwich-Zelle. Dabei werden die n-leitende und die p-leitende Schicht übereinander gestapelt. Der Aufbau hat den Nachteil, dass es nur eine minimale Grenzfläche gibt, aber den enormen Vorteil, dass er in der Herstellung sehr einfach ist und schnell für erste Untersuchungen des verwendeten Systems verwendet werden kann. In anderen Aufbauten sind viele Effekte zu erkennen, die sich nachteilig auf die Effizienz des Systems auswirken können. Um erste Versuche zur Leistungsfähigkeit verwendeter Materialien zu machen, bietet sich dieser einfache Aufbau an. So kann hier jeder Aufbauschritt genau beobachtet und kontrolliert werden.

In Abbildung 1.24 ist ein solcher Aufbau dargestellt. Man sieht hier, dass auf ein intensiv gesäubertes ITO-Glass eine dünne Schicht PE-

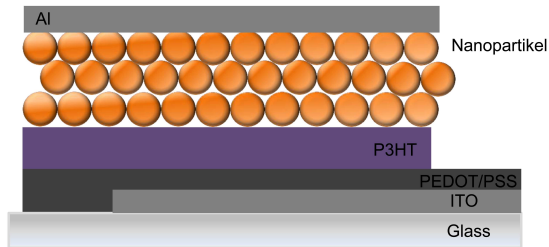


Abbildung 1.24: Einfacher Aufbau einer Sandwichzelle, wie er in dieser Arbeit durchgeführt werden soll.

DOT:PSS

(Poly(ethyldioxythiophen):Polystyrol sulfonsäure) aufgebracht wurde. Darauf wird eine Schicht reines Poly(3-hexyl)thiophen gegeben. Nach einer definierten Schicht Quantenpunkte wird eine Aluminium Schicht aufgedampft. Als Kontakt wird häufig Gold verwendet. In dieser Arbeit sollen die einzelnen Schichten von P3HT und den Nanopartikeln mittels einer Floating Technik aufgebracht werden.

2 Charakterisierungsmethoden

2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels der Lichtmikroskopie stößt man früh an die Grenzen der Auflösbarkeit. Der Wunsch der Wissenschaft war, feinere Details in einem System beobachten zu können. Dieses führte in den 1930ern zur Entwicklung des Elektronenmikroskops. [65],[66],[67] Die Auflösungsgrenze eines Mikroskops d_{min} wird durch die Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung bestimmt. Der kleinste trennbare Abstand zweier selbstleuchtender Objektpunkte d_{min} wird nach Helmholtz über die Beziehung:

$$d_{min} = 0.6 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (2.1)$$

mit $n \sin \alpha$ als numerische Apertur erklärt. Die numerische Apertur definiert den maximalen Lichtkegel, den eine Linse von einem Punkt auf der Probe aufnehmen kann. Bei einem Lichtmikroskop gilt für sichtbares Licht $d_{min} = 200nm$. Für eine höhere Auflösung kann ein Elektronenstrahl anstelle eines Lichtstrahls verwendet werden. Damit kann in der Bilderzeugung eine tausendfach bessere Auflösung erreicht werden. Die Elektronen zeigen eine Wellennatur mit einer Wellenlänge, die nach de Broglie definiert ist.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \begin{array}{l} h : \text{Plancksches Wirkungsquantum} \\ p : \text{Impuls des Elektrons} \\ m : \text{Ruhemasse} \\ v : \text{Wellenfrequenz} \end{array} \quad (2.2)$$

Wenn der relativistische Energiesatz mit einbezogen wird, erhält man für ein Elektron, das die Beschleunigungsspannung U_a durch-

läuft:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot eU_a \left(1 + \frac{eU_a}{2m_0 c^2}\right)}} \quad \begin{array}{l} c: \text{Lichtgeschwindigkeit} \\ e: \text{Elementarladung} \\ m_0: \text{Ruhemasse eines Elektrons} \end{array} \quad (2.3)$$

Damit ergeben sich Auflösungsvermögen von kleiner als 0.2 nm. Die theoretische Auflösung wird z.B. durch Linsenfehler stark abgeschwächt. Ein weitere Limitierung der Auflösung ergibt sich durch die Probendicke. Bei amorphen Proben besagt eine Daumenregel von V.E. Cosslett, dass die Auflösung maximal ein Zehntel der Probendicke sein kann.

Das Transmissionselektronenmikroskop kann in vielen Anwendungsbereichen verwendet werden und bietet durch seine Auflösung Einblicke in Materialien, die durch kein anderes Verfahren ermöglicht werden.

2.1.1 Aufbau

Der grundlegende Aufbau des Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Das erste Element dieses optischen Systems ist die Elektronenquelle (Kathode), in der der Elektronenstrahl erzeugt wird. Die Elektronenkanone, die zur Erzeugung der Elektronen dient, besteht aus einer Anode und der Wehnelt-Anordnung. Es werden drei Arten von Elektronenkanonen unterschieden, die sich durch die eingesetzte Kathode unterscheiden.

Zum einen die Wolfram-Haarnadelektrode, die Lanthanhexaborid Kristallelektrode und die Feldemissionselektronenkanone.

Der schematische Aufbau einer Elektronenkanone ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

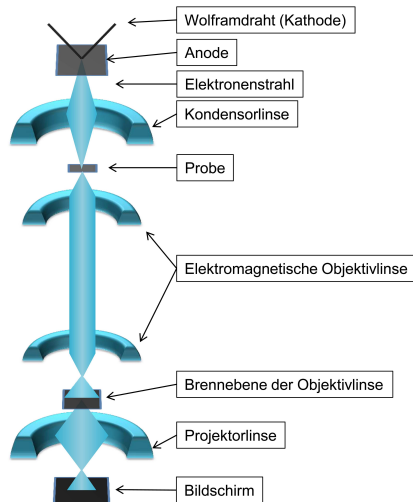


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines TEM

Die Wolfram-Haarnadelektrode wird als Standard angesehen und wird auf Grund ihrer Funktionsweise auch Glühkathode genannt. Zwischen den Fadenanschlüssen der Wolframdrahtschleife, die haarnadelförmig gebogen ist, wird ein kleiner Spannungsunterschied angelegt, durch den, aufgrund des elektrischen Widerstands, der Draht aufgeheizt wird. Durch diese Glühemission wird an der Spitze des Drahtes eine Elektronenwolke erzeugt. Die positive Anode übt eine starke Anziehung auf die gebildeten Elektronen aus. Dadurch werden diese zur Anode hin beschleunigt. Der Wehneltzylinder dient zur Abschirmung des Fadens. Diese Abschirmung wird während des Betriebes konstant auf einer Spannungsdifferenz von mehreren hundert Volt gehalten. Die Spannungsdifferenz wird Vorspannung genannt. Der Wehneltzylinder wirkt auf die Elektronen abstoßend, fungiert als elektrostatische Linse und fokussiert die Elektronen auf den Strahlkreuzpunkt, Crossover genannt, der Anode. Die gesamte Elektronenquelle ist zylindrisch aufgebaut.

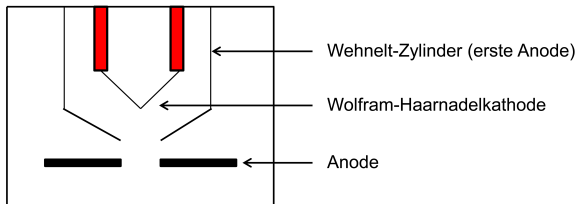


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer typischen Elektronenkanonenkammer mit Wolfram-Haarnadelektrode. Die in der Kathode erzeugten Elektronen werden im Wehneltzylinder gebündelt und zur Anode hin beschleunigt.

Nachdem der Elektronenstrahl durch die Anodenöffnung hindurchgegangen ist, wird er durch Linsen geführt. Im TEM werden elektromagnetische Linsen verwendet. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

Die ersten primitiveren Linsen wurden hergestellt, indem Draht um einen Hohlkern gewickelt wurde, diese Spule wurde mit einer speziellen Weicheisenhülle bedeckt. Um stärkere Linsen herzustellen, wurde die Spule fast vollständig von einem Mantel umhüllt. Es wird nur noch ein kleiner Spalt im Inneren vollkommen frei gelassen. Durch diesen Aufbau werden alle magnetischen Kraftlinien in dem Spalt konzentriert. Dadurch wird die Linse sehr leistungsstark. Dieser Aufbau wird Polschuhlinse genannt. Alle Linsen können durch Änderung des Stromes gesteuert und fokussiert werden. Ein stärkerer Strom führt zu einer kürzeren Brennweite. Die elektromagnetische Linse funktioniert ähnlich wie die Glaslinse in einem Lichtmikroskop. Wie eine Kondensorlinse kann sie den Elektronenstrahl bündeln, wie eine Objektivlinse auf die Probe fokussieren und wie eine Projektorlinse das Bild auf einen Bildschirm darstellen.

Neben den elektromagnetischen Blenden kommen im TEM Aperturblenden vor. Eine Aperturblende ist ein Metallstück mit klei-

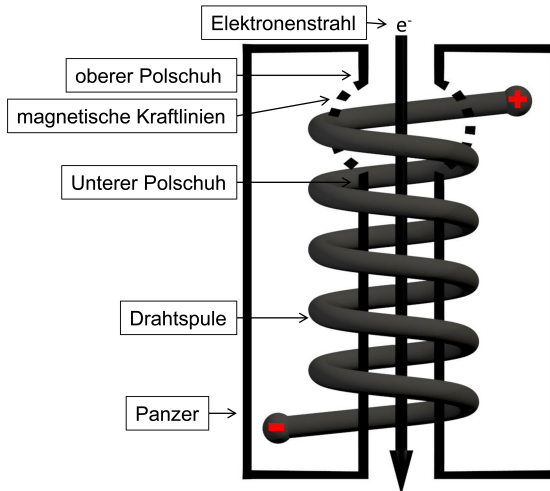


Abbildung 2.3: Grundlegender Aufbau einer elektromagnetischen Polschuhlinse

nen runden Löchern. Diese variieren in ihrem Durchmesser von 30 - 1000 μm . Die Linsen haben je nach Lage unterschiedliche Aufgaben, aber in den meisten Fällen dienen sie zur Begrenzung des Elektronenstrahl-Durchmessers und werden zum Einfangen zu stark gestreuter Elektronen genutzt. Der fokussierte Strahl trifft auf die Probe, wechselwirkt mit dieser und es kommt zu unterschiedlichen Streuprozessen. Der resultierende Elektronenstrahl wird durch eine weitere magnetische Linse gebündelt und ein Zwischenbild erzeugt. Dieses kann vergrößert auf dem Leuchtschirm dargestellt bzw. von der CCD-Kamera aufgenommen werden. Die Qualität und Auflösung des Mikroskops hängt neben der Wellenlänge der verwendeten Strahlung auch von Linsenfehlern ab. Dabei sind vor allem sphärische und chromatische Aberration, Astigmatismus und Beugungsfehler zu nennen.

Die chromatische Aberration kommt durch Fluktuationen der Beschleunigungsspannung zustande. Dadurch kommt es zu unterschied-

lich starken Wechselwirkungen zwischen den Linsen und der Probe. Dieser Fehler kann durch die Probenpräparation minimiert werden, da er stark von der Probendicke abhängt.

Die sphärische Aberration resultiert aus Öffnungsfehlern der Linsen, wodurch Randstrahlen mit einer geringeren Brennweite fokussieren als achsennahe Strahlen. Dadurch erhält man unterschiedliche Brennpunkte und somit keine scharfe Abbildung.

Der Astigmatismus führt dazu, dass achsenparallele Strahlen nicht in einem Punkt sondern in einem Strich fokussieren. Der Fehler entsteht durch unrunde Bohrungen und Bohrungsverunreinigungen. Die Verunreinigungen können vom Pumpenöl oder sogar von Ablösungen in der Probe kommen. Lagern sich diese Stoffe am Polschuh oder der Öffnung ab, können sich elektrische Ladungen aufbauen, die zu geringfügigen Ablenkungen des Elektronenstrahls führen können. Der verzerrte Strahl führt zu unscharfen Bildern. Um diesen Fehler zu reduzieren, werden Oktupol-Stigmatoren eingebaut, die den Elektronenstrahl wieder in einen runden Querschnitt zwingen.

Der Beugungsfehler hängt von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ab. Er entsteht durch Beugung des Elektronenstrahls an Begrenzungen im Aufbau. Die entscheidenden Linsenfehler für eine optimale Auflösung sind der Beugungsfehler und die sphärische Aberration. Die chromatische Aberration als auch der Astigmatismus können durch Optimierung des Geräteaufbaus verhindert bzw. minimiert werden.

2.1.2 Bildentstehung

Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, kommt es zu Wechselwirkungen mit der Probe, die zur Bildgebung beitragen. Dabei sind Absorption, Beugung, elastische und unelastische Streuung zu nennen.

Bei der unelastischen Streuung werden die Strahlenelektronen von der Elektronenhülle der Atome in der Probe gestreut. Die Strahlen-

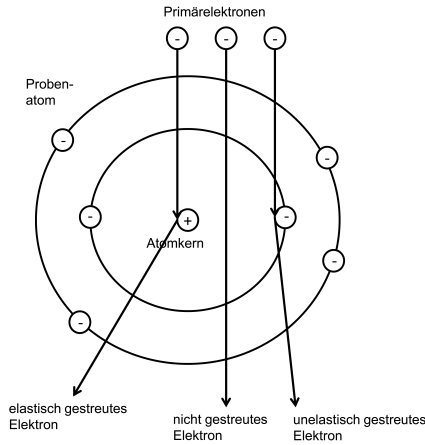


Abbildung 2.4: Darstellung der Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe

elektronen werden nur wenig abgelenkt, dabei aber durch einen hohen Energieverlust charakterisiert. Diese Wechselwirkung ist wichtig für die Abbildung von Atomen mit geringer Ordnungszahl.

Bei hohen Ordnungszahlen ist die elastische Streuung wichtiger. Hier wechselwirken die Strahlenelektronen mit dem Atomkern. Die Elektronen werden stark abgelenkt, verlieren aber nur wenig bzw. keine Energie.

Bei der Bildentstehung im TEM ist die Kontrastentstehung entscheidend. Für den Streuabsorptionskontrast wird häufig eine Kontrastblende (Aperturblende) verwendet, die die im großen Winkel gestreuten Elektronen absorbiert. Dadurch kommt es in amorphen Proben zu sogenanntem Dicken- und Materialkontrast. Der Dickenkontrast entsteht, da dicke bzw. stärker streuende Objektstellen im Bild dunkler erscheinen. Bei unterschiedlichen Elementen, deren Kernladungszahl z stark unterschiedlich ist, kommt es zu einem Materialkontrast, da das Material mit der größeren Kernladungszahl stärker streut, also dunkler erscheint.

Die durch die Aperturblende erhaltene Abbildung wird Hellfeld-

aufnahme genannt. Werden im Gegensatz dazu nur die gestreuten Strahlen zur Abbildung verwendet, erreicht man eine Kontrastumkehr, die Dunkelfeldaufnahme (Abbildung 2.5).

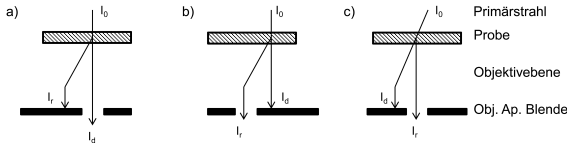


Abbildung 2.5: Dunkelfeld- und Hellfeldaufnahme; a) Hellfeldabbildung; b) Dunkelfeld durch Verschieben der Obj. Ap. Blende; c) Dunkelfeld durch Kippen des Strahlerzeugers

In einer kristallinen Probe erhält man weitere Informationen durch Elektronenbeugung. Für diesen Beugungskontrast muss die Bragg-Bedingung erfüllt sein.

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

d : Netzebenenabstand
 Θ : Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebenen
(2.4)

Diese gestreuten Elektronen werden häufig durch die Aperturblende absorbiert. Wenn man nun Dunkelfeldaufnahmen durchführt, erhält man also genau die Informationen, die im Beugungskontrast enthalten sind.

2.1.3 Probenpräparation

Wichtig für ein optimales Ergebnis der Messung ist neben dem Aufbau des Mikroskops die Probenpräparation. Dabei ist entscheidend, dass die Probe elektronentransparent und so dünn wie möglich ist ($d < 100\text{nm}$). Häufig ist eine spezielle Probenpräparation notwendig. Wichtig ist immer, dass bei der Präparation die Probendetails nicht verändert werden. Proben, die nicht elektronentransparent sind, müssen gedünnt werden. In dieser Arbeit wurde für die

Probenpräparation das Mikrotomverfahren verwendet. Um sehr dünne Proben herzustellen, wird ein Ultramikrotom verwendet. Es sind Schnittdicken zwischen 10-500 nm möglich. Die Probe wird vertikal bewegt und an einem feststehenden Messer vorbeigezogen. Es wird ein Diamantmesser eingesetzt, da dieses sehr feine Schnitte ermöglicht. Die Schnittbreite dieses Messers beträgt wenige Millimeter. Der Schnittvorgang erfolgt, indem das Messer durch die Probe gedrückt wird, so dass der Dünnschnitt auf dem Messer liegt, bzw. auf einer Flüssigkeit gefloated wird. Jetzt kann entweder ein einzelner Schnitt aufgenommen oder ein sogenanntes Schnittband hergestellt werden. Für ein Schnittband werden mehrere Schnitte hintereinander durchgeführt.

Teilweise ist es nötig die Probe einzufrieren, um sie zu schneiden. Diese Technik wird mit einem Kryomikrotom durchgeführt. Dabei wird die Probe mittels Stickstoff während des Schneidevorgangs gekühlt. Das ist vor allem dann notwendig, wenn die Probe bei Raumtemperatur elastisch ist. In einem Kryomikrotom kann die Temperatur der Probe unabhängig von der Messertemperatur gesteuert werden. Diese Präparationstechnik ermöglicht dicke Proben im TEM abzubilden, hat aber auch einige Nachteile. Problematisch ist, dass durch den Schnitt Artefakte in der Probe entstehen können. Diese können durch Stauchung der Schnitte, die während des Schneidens entstehen, aber auch durch kleine Defekte des Messers. Diese Art der Probenpräparation ist sehr zeitaufwändig.

2.1.4 Kontrastierung

Die Bildgebung im TEM hängt von der Variation der Elektronendichte in der Probe ab. Häufig ist der Kontrast gerade in Polymerproben so gering, dass kein deutliches Abbild möglich ist. Bei Multiphasen-Polymerproben sind aber starke Kontraste nötig, um die unterschiedlichen Phasen erkennen zu können. Um die Phasenseparation besser erkennen zu können, wird unter anderem das sogenannte Staining verwendet. Beim Stainen werden schwere Atome an einen bestimmten Teil der Probe gebunden und damit die Elek-

tronendichte erhöht. Stainen bedeutet somit die physikalische oder chemische Anbindung von schweren Atomen an bestimmte Teile der Probe. Dabei ist die chemische Bindung sehr viel geeigneter als die physikalische, da die rein physikalische Bindung im Hochvakuum des TEMs gelöst werden könnte. Die geläufigen Kontrastmittel, wie z.B. Uranylacetat, Osmiumtetroxid, Rutheniumtetroxid und Iod, unterscheiden sich darin, an welche Teile einer Probe sie binden. In dieser Arbeit wird mit Osmiumtetroxid als Kontrastmittel gearbeitet. Das Osmiumtetroxid bindet selektiv an Doppelbindungen, wodurch zum Beispiel in einem Polystyrol-Polyisopren Copolymer selektiv das Polyisopren sichtbar gemacht werden kann. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

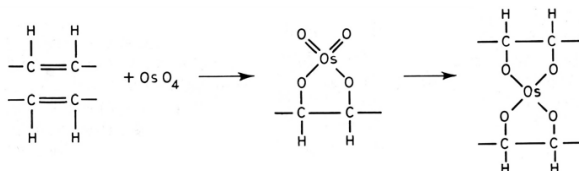


Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus von Osmium mit einer Doppelbindung

Osmium wird mittels Bedampfung aufgebracht. Dabei wird eine wässrige Osmiumlösung oder ein Kristall verwendet. Das TEM-Netzchen wird dann zusammen mit dem Osmium in einem geschlossenen Gefäß bedampft. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird der Dampfdruck erniedrigt, indem Vakuum angeschlossen wird. Ein großes Problem dieser Staining-Technik ist die hohe Toxizität von Osmium. In Kombination dieser mit dem hohen Dampfdruck und damit leichter Exposition ist diese Methode sehr gefährlich.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscope, AFM) untersucht Oberflächen, indem diese mechanisch abgerastert werden. Es werden atomare Kräfte im Nanometerbereich gemessen. Der Aufbau des optischen Blocks des AFM wird in Abbildung 2.7 gezeigt.

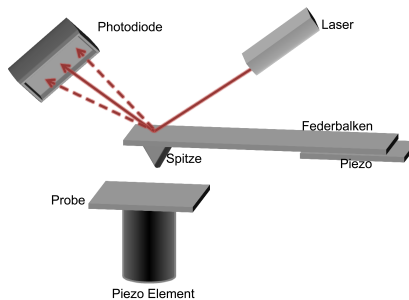


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer Rasterkraftmikroskops

Die Probe wird mit einer kleinen pyramidalen Spitze, meist aus Silizium, angenähert. Die Spitze ist auf einem Federbalken (engl. cantilever) angebracht. Die Spitze interagiert mit der Probe und führt dazu, dass sich der Cantilever verbiegt. Ein auf die Spitze gerichteter Laser wird durch diese Bewegung abgelenkt. Die Bewegung wird durch eine 4-Quadranten-Photodiode gemessen, das sogenannte Lichtzeigerprinzip. Diese Bewegung wird neben der Rasterinformation zur Abbildung genutzt. Auf die Spitze wirken bei der Messung unterschiedliche Kräfte, die je nach Abstand zwischen Probe und Spitze variieren. Die Kräfte, die zwischen der Probe und der Oberfläche wirken, lassen sich mit Hilfe des Lennard-Jones-Potential beschreiben.

Abbildung 2.8 zeigt das Lennard-Jones-Potential, das die intermo-

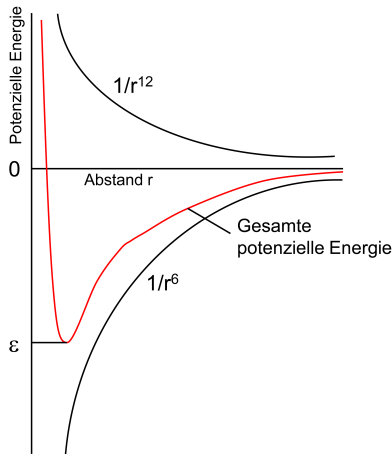


Abbildung 2.8: Das Lennard-Jones-Potential beschreibt die Kräfte, die zwischen der Oberfläche und der AFM-Spitze stattfinden

lekulare Potentialkurve zweier Objekte beschreibt. Der anziehende Anteil geht damit mit einem Term proportional zu $\frac{1}{r^6}$, der abstoßende Anteil mit einem Term proportional zu $\frac{1}{r^{12}}$. Zu den attraktiven Wechselwirkungen zählen die Van-der-Waals-Wechselwirkungen, zu den repulsiven die Pauli-Repulsion.

Das AFM kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. Man unterscheidet zwischen statischen und dynamischen Modi. Bei den statischen Betriebsmodi ist vor allem der Contact-Mode zu nennen. Hier wird die Spitze im repulsiven Kontakt zur Probe gehalten. Um das zu erreichen gibt es zwei Varianten, constant-force und constant-height-mode. Bei der constant-force-mode wird mit einer definierten Kraft gemessen. In der constant-height mode wird mit konstanter Position des z-Piezo gemessen.

Die dynamischen Betriebsmodi werden vor allem in zwei Varianten betrieben, dem non-contact-mode und dem tapping-mode. Im non-contact-mode wird der Cantilever jenseits seiner Eigenfrequenz an-

geregt, das heißt mit sehr kleiner Amplitude. Im tapping-mode wird der Cantilever mit seiner Eigenfrequenz angeregt, also mit großer Amplitude. In diesem Modi berührt der Cantilever periodisch die Probenoberfläche. Durch den Kontakt mit der Oberfläche der Probe ändert sich die Schwingungsamplitude des Cantilever. Das muss jeweils durch ein Piezostellelement ausgeglichen werden. Dieser Ausgleich wird detektiert, um Informationen über die Probe zu erhalten. Während einer AFM-Messung kann es zu unterschiedlichen Artefakten kommen. Die Form und Größe der Spitze haben einen starken Einfluss auf das Ergebnis und können auch durch aufgesammeltes Material während der Messung beeinflusst werden. Auch die Messstemperatur hat einen starken Einfluss, da sie die Ausdehnung des Piezoelements verändert.

2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. Small-angle X-Ray scattering = SAXS) werden die Beugungseffekte eines Röntgenstrahls zur Analyse einer Probe verwendet.[68],[69] Die Elektronen der Probe bilden die Streuzentren.

Das Streuexperiment beruht auf einem einfachen Aufbau, der in Abbildung 2.9 dargestellt ist.

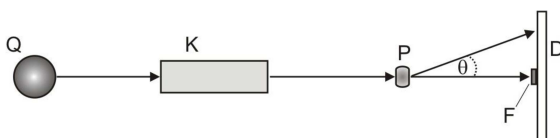


Abbildung 2.9: Der schematische Aufbau des Streuexperiments; Dabei stellt Q die Röntgenquelle, K das Kollimationssystem, P die Probe, D den Detektor und F den Primärstrahlfänger dar.

Der in der Röntgenquelle erzeugte, meist monochromatische Strahl, wird durch das Kollimationssystem geleitet und trifft auf die Probe, wo er gestreut wird. Der Detektor kann die Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ messen. Da der größte Teil der Strahlung ungestreut durch die Probe geht wird ein sogenannter Primärstrahlfänger verwendet, um Schäden am Detektor zu verhindern.

Als Strahlenquelle dient häufig eine Röntgenröhre, in der Elektronen im Hochvakuum durch Erhitzen einer Kathodenwendel beschleunigt werden und dann auf eine Anode treffen. Beim Auftreffen der hochenergetischen Kathodenstrahlung werden Elektronen aus der inneren Schale der Atome in der Anodenplatte herausgeschlagen. Die Lücken werden durch Elektronen aus der höheren Schale wieder aufgefüllt. Bei diesem Zurückfallen wird eine charakteristische hochfrequente Strahlung frei, die Röntgenstrahlung. Neben der erwünschten Röntgenstrahlung ($\lambda = 10^{-12} - 10^{-18} \text{ m}$) entsteht auch

eine Röntgenbremsstrahlung. Die Strahlung entsteht, wenn ein geladenes Teilchen in dem Coulombfeld eines Kernes beschleunigt oder gebremst wird. Neben der Röntgenröhre kann auch eine Drehanode als Röntgenquelle verwendet werden. Um Strahlung hoher Intensität zu erhalten, kann ein Teilchenbeschleuniger benutzt werden. Für die Bündelung der entstandenen Strahlung wird ein Blendsystem verwendet, das Kollimationssystem. Häufig wird hier ein Monochromator eingesetzt. Gängige Detektoren sind CCD-Kameras und etwas veraltet Photoplatten.

Wenn die Röntgenstrahlen auf die Probe treffen, werden diese durch die Wechselwirkung mit der Elektronenhülle der Atome gebeugt. Für die Streuung an regelmäßig angeordneten Streuzentren gilt die Bragg-Gleichung.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\Theta \quad \Theta : \text{Beugungswinkel} \quad (2.5)$$

d : Netzebenenabstand
 n : ganze Zahl

Durch regelmäßige Anordnung der Streuzentren kann es zu Interferenz zwischen den einzelnen gebeugten Strahlen kommen. Diese kann je nach Phasenunterschied konstruktiv oder destruktiv sein, wodurch ein charakteristisches Streubild entsteht.

Die Interferenzerscheinungen sind in Abbildung 2.10 dargestellt.

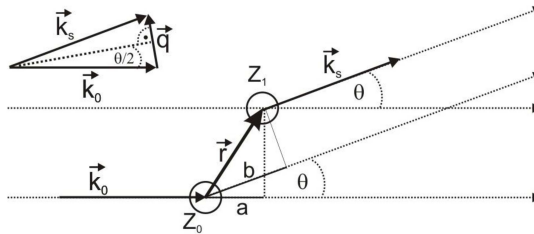


Abbildung 2.10: Darstellung der Phasendifferenz zweier gestreuter Strahlungswellen

Wenn der Primärstrahl mit einem Wellenvektor \vec{k}_0 auf die Streuzen-

tren Z_0 und Z_1 trifft, die einen Abstand \vec{r} voneinander haben und wird dieser mit dem Winkel Θ gestreut, interferieren die Streustrahlen \vec{k}_s mit einem Gangunterschied $b-a$ miteinander. Der Phasenunterschied Θ ist abhängig von den Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_s , bzw. deren Betrag k' .

$$\Theta = k' \cdot (b - a) = \vec{r} \cdot \vec{k}_s - \vec{r} \cdot \vec{k}_0 = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (2.6)$$

$$k' = |\vec{k}_0| = |\vec{k}_s| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

Der Streuvektor \vec{q} ist die Differenz zwischen dem Wellenvektor des Primärstrahls und dem gestreuten Strahl. Er beschreibt die Richtung des Streuexperiments und liegt senkrecht zur Richtung der Winkelhalbierenden dieser beiden (Abbildung 2.10).

Um die Streuamplitude $F(\vec{q})$ zu erhalten, müssen die Einzelamplituden aller Streuwellen aufsummiert werden.

$$F(\vec{q}) = \int_v \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

Die kontinuierliche Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ gibt die Elektronendichteverteilung an. Wie in Gleichung 2.8 zu sehen, ist die Streuamplitude die Fouriertransformation der Streulängendichte. Diese steht im realen Raum dem Ortsvektor \vec{r} und im reziproken Raum dem Streuvektor \vec{q} gegenüber. Allerdings wird im Streuexperiment nicht die Streuamplitude gemessen, sondern nur die Intensität $I = |\vec{q}|$, die dem Betragsquadrat der Streuamplitude entspricht.

$$I(\vec{q}) = E(\vec{q}) \cdot E^*(\vec{q}) = \int_v \gamma(\vec{r}) \exp(-i\vec{r} \cdot \vec{q}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

Die Quadrierung im realen Raum entspricht einer Faltung im Fouriertransformierten Raum. In der Formel 2.9 stellt hierbei $\gamma(\vec{r})$ das Faltungsquadrat der dreidimensionalen Streulängenverteilungsfunktion dar. [70]

$$\gamma(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.10)$$

Die Informationen aus Gleichung 2.10 sind im Prinzip die gleichen wie die aus der Streukurve, nur dass die Streukurve im realen Raum dargestellt wird.

Ist eine Probe nicht orientiert, kann die Gleichung 2.9 vereinfacht werden. Dabei können alle Intensitäten über die räumlichen Anordnungen gemittelt werden.

$$I(\vec{q}) = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.11)$$

In der Gleichung 2.11 ist $p(r)$ die Paarverteilungsfunktion, die mit der Autokorrelationsfunktion zusammenhängt.

$$p(r) = r^2 \cdot \gamma(r) \quad (2.12)$$

Um aus dem Streuexperiment die Struktur zu bestimmen, gibt es mehrere Ansatzpunkte, wie in Abbildung 2.11 dargestellt.

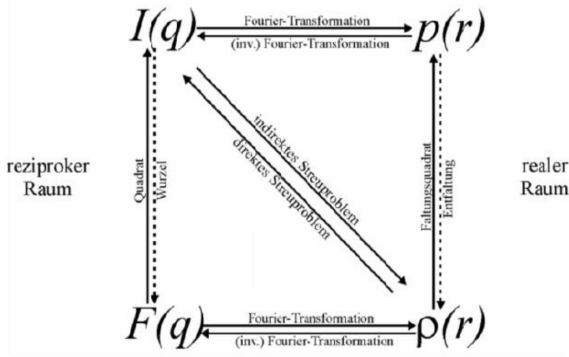


Abbildung 2.11: Zusammenhänge zwischen dem realen und reziproken Raum. Die gestrichelten Pfeile geben in der Praxis nicht modellfreie und mit Informationsverlust behaftete Operationen an

Ein möglicher Ansatz bietet die indirekte Fourier-Transformation nach Glatter et al. [71],[72],[73],[74],[75] Hier wird die unbekannte Paarverteilungsfunktion mit Hilfe von Spline-Funktionen simuliert und anschließend in den reziproken Raum transformiert. Mit dem Least-Squares-Verfahren können die Daten experimentell an eine Kurve angepasst werden. Der so erhaltene Parameter für die Spline-Funktion kann die Paarverteilungsfunktion bestimmen und damit das Elektronendichteprofil entfalten.

Ein zweiter Ansatz ist die direkte Lösung des Streuproblems. Hier wird ein bekanntes Dichteprofil einer Streukurve zugeordnet. In einem Modellprogramm werden die Parameter dann soweit angenähert, bis eine große Übereinstimmung entsteht. Das ist nur möglich, wenn schon eine ungefähre Vorstellung über die Struktur vorhanden ist.

2.3.1 Formfaktor

Der Partikelformfaktor $P(q)$ setzt sich je nach betrachteter Teilchenform aus verschiedenen Größen zusammen.[76]

Für Kugeln, Zylinder und Lamellen muss der Querschnittsradius betrachtet werden. Bei Zylindern muss noch die Länge L und für Lamellen der Scheibenradius $R_d=L$ betrachtet werden.

$$P(L, R, q) = F^2(L, R, q) \quad (2.13)$$

Der Formfaktor gibt einen gemittelten Wert der Form und Größe gelöster Teilchen über alle Orientierungen, Formen und Größen an. Eine homogene Kugel beschreibt den einfachsten Fall, da hier nur der Querschnittsradius R betrachtet werden muss.

$$F(q) = 3 \left[\frac{(\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR))}{(qR)^3} \right] \quad (2.14)$$

Der Formfaktor von Lamellen und Zylinder ist ungleich komplizierter zu bestimmen. Er kann dadurch vereinfacht werden, indem er in Anteile parallel und senkrecht zur Querschnittsachse aufgespalten wird.

Für Zylinder müssen der Querschnittsradius R und die Länge L betrachtet werden.

$$F_{\parallel}(q) = \frac{\sin(\frac{qL}{2})}{\frac{qL}{2}} \quad (2.15)$$

$$F_{\perp}(q) = \frac{2J_1(qR)}{qR} \quad (2.16)$$

Bei Lamellen muss der Scheibenradius R_D und die halbe Schichtdicke R betrachtet werden.

$$F_{\parallel}(q) = \frac{2J_1(qR_D)}{qR_D} \quad (2.17)$$

$$F_{\perp}(q) = \frac{\sin(qR)}{qR} \quad (2.18)$$

Um diese Formeln zu lösen, muss die Bessel-Funktion erster Ordnung J_1 eingeführt werden. Um die Streuamplitude berechnen zu können, werden hypergeometrische Funktionen der Form ${}_0F_1[b_1; x]$ verwendet.

Damit gilt für d-dimensionale, monodisperse Teilchen, deren Streuamplitude senkrecht zur Querschnittsachse $F_{d\perp}$ verläuft:

$$F_{d\perp}(R, q) = {}_0F_1\left[\frac{d+2}{2}; -\frac{q^2 R^2}{4}\right] \quad (2.19)$$

Auch das Quadrat der Streuamplitude ist eine hypergeometrische Funktion, für die gilt:

$$F_{d\perp}^2(R, q) = {}_1F_2\left[\frac{d+1}{2}; \frac{d+2}{2}; d+1; -q^2 R^2\right] \quad (2.20)$$

Die Streuintensität parallel zur Querschnittsachse $F_{d\parallel}$ kann ähnlich gefunden werden, nur das hier anstelle von d, 3-d substituiert wird.

$$F_{d\parallel}^2(L, q) = {}_1F_2\left[\frac{4-d}{2}; \frac{5-d}{2}; 4-d+1; -q^2 R^2\right], d = 1, 2 \quad (2.21)$$

Da in den meisten Proben eine Größenverteilung mit einbezogen werden muss, kann mit Hilfe der Schulz-Zimm-Verteilung der Mittelwert eingebracht werden.

$$\langle f(\overline{X}, q) \rangle = \int_0^\infty f(X, q) h(X) dX \quad (2.22)$$

mit

$$h(X) = \frac{(z+1)^{z+1} X^z}{\bar{X}^{z+1} (z+1)} \exp \left[- (z+1) \frac{X}{\bar{X}} \right] \quad (2.23)$$

Dabei ist \bar{X} der Mittelwert, für die relative Standardabweichung gilt $\sigma_x = (z+1)^{\frac{1}{2}}$. Zum Vereinfachen wird die Verteilung normiert, so dass $\int_0^\infty h(X) dX = 1$ ist. Damit ergibt sich für die Berechnung der Streuintensität senkrecht zu Querschnittsachse:

$$\langle F_{d\perp}^2(q) \rangle = \int_0^\infty {}_0F_1 \left[\frac{d+1}{2}; \frac{d+2}{2}; d+1; -q^2 R^2 \right] h(R) dR \quad (2.24)$$

$$= {}_3F_2 \left[\frac{d+1}{2}; \frac{z+1}{2}; \frac{z+2}{2}; \frac{d+2}{2}; d+1; -4q^2 R_z^2 \right] \quad (2.25)$$

mit $R_z = \frac{\bar{R}}{z+1}$

Wenn die Streuintensität parallel zur Querschnittsachse liegt gilt:

$$\langle F_{d\parallel}^2(q) \rangle = \int_0^\infty {}_0F_1 \left[\frac{4-d}{2}; \frac{5-d}{2}; 4-d; -q^2 L^2 \right] h(L) dL \quad (2.26)$$

$$= {}_3F_2 \left[\frac{4-d}{2}; \frac{z+1}{2}; \frac{z+2}{2}; \frac{5-d}{2}; 4-d; -4q^2 L_z^2 \right], d=1, 2 \quad (2.27)$$

mit $L_z = \frac{\bar{L}}{z+1}$

Abhängig von der Teilchenform können die berechneten Formeln vereinfacht werden.

Für Kugeln gilt:

$$\langle F_{3\perp}^2(q) \rangle = 9 \left(\frac{\sin^2(qR)}{(qR)^6} \right) - 2 \left(\frac{\sin(qR)\cos(qR)}{(qR)^5} \right) + \frac{\cos^2(qR)}{(qR)^4} \quad (2.28)$$

$$\langle F_{3\parallel}^2 \rangle = 1 \quad (2.29)$$

Für Zylinder:

$$\langle F_{2\perp}^2(q) \rangle = {}_3F_2 \left[\frac{3}{2}; \frac{z+1}{2}; \frac{z+2}{2}; 2, 3; -4q^2 R_z^2 \right] \quad (2.30)$$

$$\langle F_{2\parallel}^2(q) \rangle = \left\langle \frac{\sin d^2 \frac{qL}{2}}{(\frac{qL}{2})^2} \right\rangle \quad (2.31)$$

Für Lamellen:

$$\langle F_{1\perp}^2(q) \rangle = {}_3F_2 \left[\frac{3}{2}; \frac{z+1}{2}; \frac{z+2}{2}; 2, 3; -4q^2 R_z^2 \right] \quad (2.32)$$

$$\langle F_{2\parallel}^2(q) \rangle = \left\langle \frac{\sin^2 \frac{qR}{2}}{\left(\frac{qR}{2}\right)^2} \right\rangle \quad (2.33)$$

Die relative Streuintensität, die wichtig für die Rechnung des Strukturfaktors ist, ergibt sich aus:

$$\beta(q) = \frac{\langle F_d(q) \rangle^2}{\langle F_d^2(q) \rangle} = \frac{\langle F_{d\perp}(q) \rangle^2}{\langle F_{d\perp}^2(q) \rangle} \quad (2.34)$$

Der Quotient $\frac{z_n}{z_1}$ der Formfaktor-Oszillation kann berechnet werden, indem die Minimalstelle z_n der Querschnittsfunktion $F_{2\perp}^2(q)$ bestimmt wird. Hierfür müssen die Minimalbedingungen des Wertes qR bestimmt werden.

Für Lamellen gilt:

$$qR = n\pi \quad (2.35)$$

$$\frac{z_n}{z_1} = 1, 2, 3, \dots \quad (2.36)$$

Für Zylinder:

$$qr = n\pi + \chi; \chi = 0.6946\dots \quad (2.37)$$

$$\frac{z_n}{z_1} = 1, 2, 3, \dots \quad (2.38)$$

Für Kugeln:

$$qR = n\pi + \frac{\pi}{2} \quad (2.39)$$

$$\frac{z_n}{z_1} = 1, 1.71, 2.42, 3.12, \dots \quad (2.40)$$

Aus diesen Werten kann durch Vergleich der relativen Abstände der Streukurve die Partikelform erhalten werden.

2.3.2 Strukturfaktor

Bilden sich in einer Probe übergeordnete Strukturen, muss zusätzlich zum Formfaktor auch ein Strukturfaktor $S(q)$ definiert werden

$$S(q) = 1 + \beta(q)(Z_0(q) - 1)G(q) \quad (2.41)$$

Der Debye-Waller-Faktor $\beta(q)$ beschreibt die thermische Fehlordnung, wobei bei einem hohen q diffuse Streuung auftritt. Der Faktor wird ermittelt unter der Annahme, dass die Fehlordnung einer Gauss'schen Verteilung entspricht.

$$G(q) = \exp(-\sigma_a^2 \bar{a}^2 q^2) \quad (2.42)$$

Dabei beschreibt σ_a die relative Standardabweichung vom idealen Gitterplatz und \bar{a} den Abstand der Partikel zum benachbarten Gitterplatz,

Wie in der Kristallographie können die übergeordneten Strukturen durch Elementarzellen bzw. Einheitszellen beschrieben werden. Dabei kann auch die gesamte Struktur durch Translation der Elementarzelle beschrieben werden.[77] Zur Definition müssen die Kantenlängen a, b und c sowie die Winkel α, β und γ angegeben werden. Die häufigsten Strukturen haben kubische, hexagonale und lamellare Phasen. Am Beispiel der kubischen Elementarzelle kann die Bestimmung der Netzebenenabstände gezeigt werden. Bei der kubischen Elementarzelle sind alle Winkel rechtwinklig und alle Kantenlängen a, b und c gleich lang.

Damit ergibt sich der Netzebenenabstand:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.43)$$

Wichtig ist auch der Gitterfaktor $Z_0(q)$, der von den Miller'schen Indices abhängig ist. Die Indices erlauben eine eindeutige Bezeichnung von Netzebenen in kristallinen Strukturen, wie in Abbildung 2.12 zu sehen.

Durch Aufspannen zweier Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} kann ein regelmäßiges Gitter definiert werden. Dabei können zwischen den Punkten beliebig viele Netzscharen vorkommen. Jede Netzschar lässt sich beliebig bezeichnen, indem auf den Achsen der kleinste Achsenabschnitt ermittelt wird. Da die Ergebnisse auch Brüche oder unendliche Achsenabschnitte sein können, werden zu Vereinfachung der Werte die Kehrwerte dieser Abschnitte verwendet, die Miller'schen

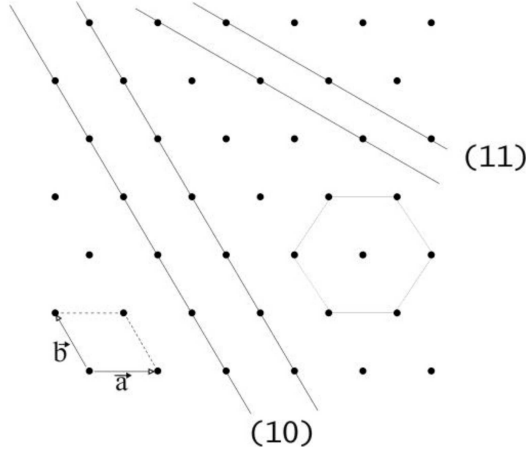


Abbildung 2.12: Dargestellt ist eine hexagonale Phase als zweidimensionales Punktgitter. Angedeutet sind die Netzebenen (10) und (11)

Indices. Negative Zahlen werden durch einen Querstrich über der Zahl gekennzeichnet. Der Zusammenhang zwischen dem Gitterfaktor und den Miller'schen Indices kann nach Ruland und Wolff beschrieben werden:

$$Z_0(q) = \frac{(2\pi)^{d-1} c}{n \nu_d \Omega_d q^{d-1}} \sum \{hkl\} m_{hkl} f_{hkl}^2 L_{hkl}(q) \quad (2.44)$$

Dabei steht n für die Anzahl der Partikel in einer Elementarzelle und ν_d für das Volumen ($d=3$), die Oberfläche ($d=2$) oder die Langperiode ($d=1$). Ω_d steht für den d -dimensionalen Raumwinkel. Der Symmetriefaktor f_{hkl} gibt die symmetriebedingte Auslöschung an, m_{hkl} die Multiplizität der Reflexe und $L_{hkl}(q)$ die Reflexformfunktion. Die Reflexform kann mit der Funktion von Burger und Micha beschrieben werden.

$$L_{hkl}(q) = \frac{2}{\pi \delta} \prod_{n=0}^{\infty} \left(1 + \frac{\gamma_n^2}{(n + \frac{\nu}{2})^2} \frac{4x^2}{\pi^2 \delta^2} \right)^{-1} \quad (2.45)$$

Für ein System ohne Ordnung reicht der Formfaktor $P(q)$ aus. Schon bei schwacher Ordnung werden schwache Reflexe erhalten, die zu einer Veränderung der Kurve führen. Bei hoher Konzentration kann sich eine Fernordnung ausbilden und die Reflexe werden deutlich erkennbar. Aus diesem Grund muss der Strukturfaktor mit einbezogen werden. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

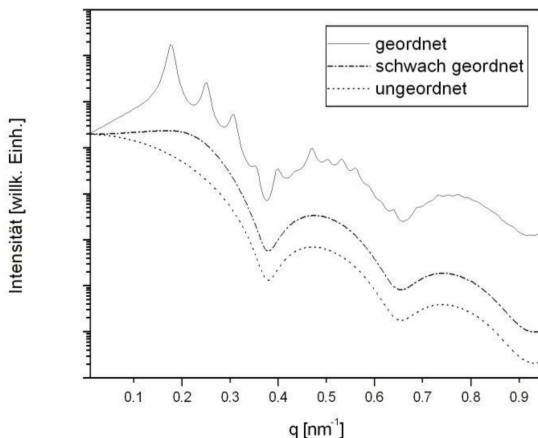


Abbildung 2.13: Darstellung einer simulierten Streukurve bei unterschiedlichen Konzentrationen. Bei niedriger Konzentration erhält man ein ungeordnetes Streubild. Der mittlere Graph zeigt eine geringe Fernordnung, die oberste Kurve zeigt eine Probe mit deutlicher Fernordnung und dadurch deutliche Reflexe.

3 Ergebnisse und Auswertung

Die Arbeit gliedert sich in drei Hauptteile. In einem ersten Abschnitt soll die Synthese des Poly-3-hexylthiophen beschrieben werden. Dieses Polymer findet zwei Anwendungen in dieser Arbeit. Es soll zum einen als Ligand für Nanopartikel verwendet werden. Diese werden mittels ^1H -NMR, MALDI-TOF MS und TEM-Aufnahmen analysiert. Des weiteren sollen damit ultradünne Schichten hergestellt werden.

Die Herstellung der ultradünnen Schichten wird im zweiten Abschnitt beschrieben. Hierbei wurden neben dem P3HT die im Arbeitskreis Förster hergestellten Nanopartikel verwendet. Die Filme werden mittels AFM und TEM Messungen analysiert. Sie werden als Grundlage einer Zweischichtsolarzelle genutzt, wobei diese auch in den Grundzügen realisiert werden soll.

Im dritten Abschnitt der Arbeit sollen die hergestellten Triblock-copolymer Komposite beschrieben werden. Die Komposite wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) an der Drehanode des Arbeitskreis Förster in der Universität Bayreuth, sowie TEM und AFM analysiert. Dabei wurden alle analytischen Methoden selbstständig durchgeführt.

3.1 Poly-3-hexylthiophen

Im Verlauf dieser Arbeit sollte die Synthese des Polymers Poly-3-hexylthiophen (P3HT) etabliert werden.

Das P3HT sollte in unterschiedlichen Ansätzen zu neuartigen Hybridsolarzellen führen. Zum einen sollte es zu sehr dünnen Schichten verarbeitet werden. Diese sollen hochgeordnet und so dünn wie möglich sein. Dazu muss das P3HT regioselektiv sein. Aus diesem Ansatz sollten im weiteren Verlauf in ersten Versuchen eine Solarzelle und später Hybridsolarzellen aufgebaut werden. Neben diesen regioselektiven, hochkristallinen Dünnschichten sollte das P3HT als Ligand für Halbleiter Nanopartikel verwendet werden.

Das ist in der Solarzellentechnik sehr entscheidend, da die isolierende Wirkung der durch die Synthese an dem Nanopartikel vorliegenden Liganden so umgangen werden kann. Dazu wurde der im Arbeitskreis Förster etablierte Ligandenaustausch an Nanopartikeln mit dem elektrisch leitfähigen Polymer P3HT und Halbleiternanopartikeln wie CdSe, ZnO und PbS, durchgeführt.

Um diesen Schritt zu realisieren, mussten die hergestellten Polythiophene Ankergruppen vorweisen.

Dabei haben sich sowohl Säure- als auch mehrzählige Amin-Funktionen, im Zusammenspiel mit den vorgesehenen Nanopartikeln, als sehr geeignet erwiesen.

In diesem Abschnitt wird die Synthese des regioselektiven P3HTs, sowie die Durchführung der Endfunktionalisierungen beschrieben.

Im letzten Teil dieses Abschnitts sollen die ersten Versuche des Ligandenaustausch beschrieben werden.

3.1.1 Synthese

Ziel der Synthese war es hoch regioselektive Polymere herzustellen. Die Regioselektivität ist entscheidend für den Ladungstransport innerhalb des Polymers und die Kristallinität. Ein wichtiger Schritt war das Einführen der Hexyl-Endgruppe, durch deren sterische Hinderung 3,5 Head-to-Tail

Verknüpfungen bevorzugt werden. Diese Head-to-Tail Verknüpfungen führen dazu, dass sich das für den Ladungstransport verantwortliche π -Band ausbilden kann. Die GRIM Metathese Synthese von McCullough et. al zeigte sich als sehr geeignet. Der verwendete Katalysator

verstärkt den Effekt der sterischen Hinderung. [78] Die Synthese verläuft über eine Grignard Kreuzmetathese. Der genaue Mechanismus der Synthese ist im Abschnitt 1.1 beschrieben.

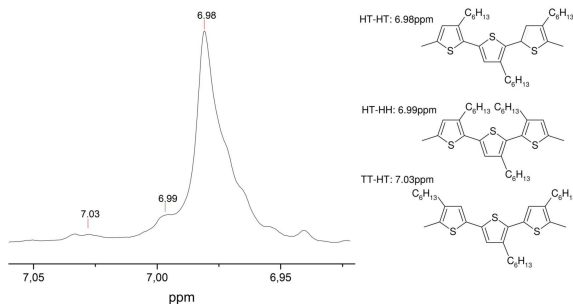


Abbildung 3.1: Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums von P3HT-10. Rechts sind die Strukturformeln des regioregulären HT-HT verknüpften sowie des irregulären HT-HH und TT-HT verknüpften P3HT dargestellt.

In Abbildung 3.1 ist der Ausschnitt eines ^1H -NMR's eines synthetisierten Polymers zu sehen. Dieses Polymer weist vor allem die bevorzugte Head-to-Tail Kopplung (HT-HT) auf. In der Abbildung sind auch die ungewünschten Kopplungen Head-to-

Head (HH-HT) und Tail-to-Tail (TT-HT) zu sehen. Im Falle dieser Kopplungen kommt es zu einer Verdrehung des Polymers, durch die die Kristallisation und der Ladungstransport gestört werden.

Für die Verwendung als Ligand wird das synthetisierte Polymer als Vorstufe verwendet. Die Vorstufe sollte dabei einen hohen Anteil an Halogen Endgruppen aufweisen, da das Monomer eine Halogen-Gruppe enthält. Auch hier zeigte sich die verwendete Synthese als sehr geeignet, da das Polymer am Ende der Reaktion weiterhin eine Halogen-Endgruppe aufweist.

Eine große Herausforderung war, dass die Stöchiometrien der Reagenzien während der Synthese sehr genau eingehalten werden mussten. Überschüssiges Grignardreagenz kann mit der Halogenendgruppe reagieren. Die Reaktionsgleichung dieser Nebenreaktion ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Bei dieser ungewollten Reaktion entstehen Polymere mit H-/H-Endgruppen, die nicht weiter funktionalisiert werden können. Zu dieser ungewollten Reaktion kommt es auch, sobald Wasser während der Polymerisation anwesend ist. Deshalb muss die Reaktion unter inerten Bedingungen ablaufen.

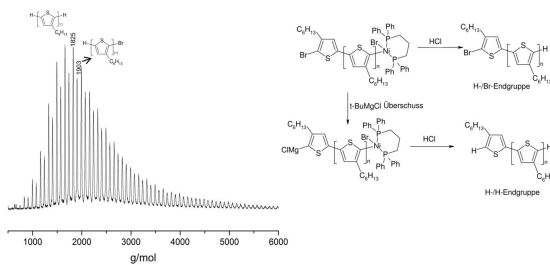


Abbildung 3.2: Maldi-TOF MS Aufnahme eines P3HT mit einem hohen Anteil H-/H-Endgruppen; Die Reaktionsgleichung der Nebenreaktion, sobald überschüssiges t-BuMgCl während der Reaktion vorliegt.

Die Endgruppen Verteilung kann mittels Maldi-TOF MS gezeigt

werden. In Abbildung 3.2 ist ein Beispiel für ein Polymer gezeigt, bei dem es zu der ungewollten Nebenreaktion gekommen ist. Fast 50% des Polymers weisen die nicht weiter funktionalisierbaren H-/H-Endgruppen auf.

Das Ziel war, diese Nebenreaktion zu vermeiden und die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden.

Ein hilfreiches Additiv in dieser Reaktion war die Zugabe des Salzes LiCl. Dadurch konnte die Reaktionszeit deutlich vermindert und gleichzeitig die Regioregularität verbessert werden.

3.1.2 Endfunktionalisierung

Die vorliegende Halogen Endgruppe wurde im ersten Schritt aktiviert, um dann weiter umgesetzt zu werden. Zur Weiterverarbeitung wurde dann die aktivierte Spezies mit dem gewünschten Elektrophil umgesetzt.

Eine bekannte Synthese ist die Einbindung einer Carbonsäure Funktion. Diese Synthese wurde im Verlauf etabliert und optimiert. Entscheidend war dabei, dass nicht die Seitenketten des P3HT's funktionalisiert wurden. Sobald die Seitenketten funktionalisiert sind, würden sich die Polymerketten im Ligandenaustausch um die Nanopartikel legen und es würden sich keine gewünschten Polymerbürsten mehr bilden. Das würde die Qualität des Nano-Komposites stark stören und die Nanopartikel könnten agglomerieren.

Die Carbonsäure Funktion konnte sehr erfolgreich eingeführt werden. Allerdings lagen weiterhin H-/H-Endgruppen in unterschiedlichen Anteilen vor. Die H-/H-Endgruppe entstehen durch Verunreinigungen und Nebenreaktionen.

Carbonsäure Funktionen sind eher schwache Ankergruppen für die gewünschten Nanopartikel, wie z.B. ZnO, CdSe und PbS. Daher sollte eine weitere Endfunktionalisierung zu einer Aminfunktion durchgeführt werden. Dazu sollte der P3HT-Precursor in einem ersten Schritt mit einem Allyl Grignard Reagenz umgesetzt werden.

Die Einführung einer Allyl-Funktion wird häufig in der Herstellung von P3HT Blockcopolymeren verwendet.[79]

Die Allylfunktion ermöglichte weitere Optionen der Einführung der funktionellen Gruppe. In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze geprüft. Zum einen wurde über eine Hydroborierung direkt eine Amingruppe eingeführt, zum anderen eine Alkoholgruppe. Die Alkohol-Funktion wurde dann weiter über die im Arbeitskreis Förster für Polystyrol und Polyisopren

-Liganden verwendete Synthese mit CDI aktiviert und mit PEHA

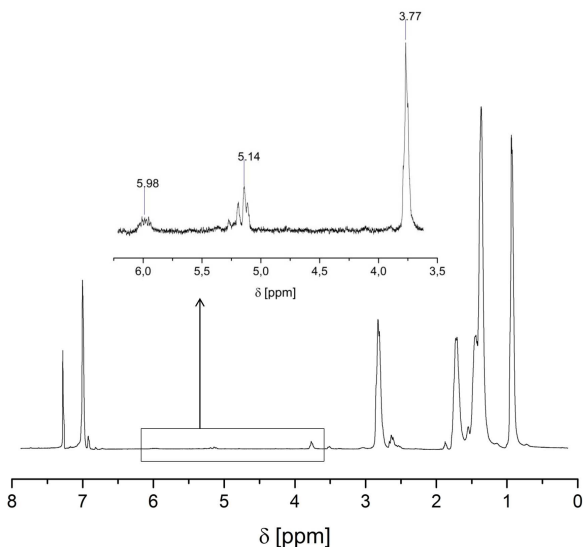


Abbildung 3.3: Das ^1H NMR des P3HT-18-Allyl. Zu sehen sind hier die Peaks zwischen 3.5 und 6.0ppm, die der Allyl-Endgruppe zuzuordnen sind.

umgesetzt.

In Abbildung 3.3 ist das ^1H -NMR zu dem Allyl funktionalisierten P3HT dargestellt. Deutlich sind die Peaks zwischen 3.7 und 6 ppm zu erkennen, die der Allylfunktion zuzuordnen sind. Das zeigt, dass die Funktionalisierung erfolgreich war. Allerdings ist keine quantitative Aussage möglich.

In Abbildung 3.4 ist das Beispiel für ein Maldi-Tof MS Spektrum des P3HT-Allyl gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass nur ein Teil der Polymere eine Allylfunktion enthält. Das verwendete Polymer hat zum größten Teil H-/Br-Endgruppen. Nach der Funktionalisierung zeigt sich ein Großteil H-/H-Endgruppen. Es kommt also im Verlauf der Synthese zu unerwünschten Nebenreaktionen.

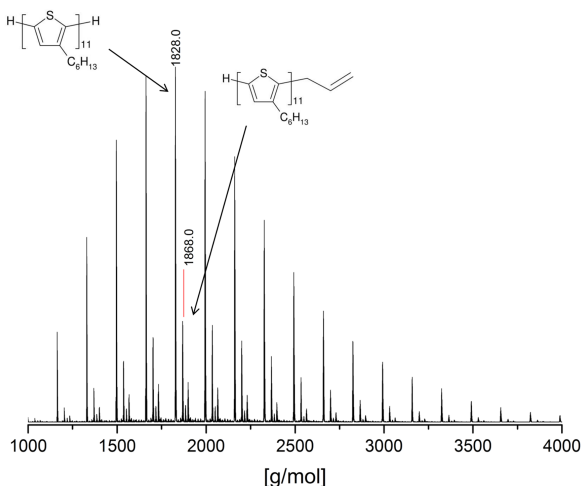


Abbildung 3.4: MALDI-TOF MS des P3HT-17-Allyl. Zu sehen ist, dass ein Teil des Polymers endfunktionalisiert wurde.

Die Allylengruppe wurde in zwei Varianten weiterbearbeitet. Zum einen wurde eine Hydroborierung durchgeführt. Das Ergebnis ist in dem MALDI-TOF MS Spektrum in Abbildung 3.5 zu sehen. Die Hydroborierung hat sehr gut funktioniert und der Umsatz war, im Rahmen der Genauigkeit der Analyse, vollständig. Das schon in der Vorstufe erhaltene Polymer mit H-/H-Endgruppen konnte nicht entfernt werden.

Die Alkoholfunktion sollte mit Hilfe von CDI aktiviert werden und dann mit PEHA umgesetzt werden, um so eine Aminfunktion einzuführen. Die Aktivierung mit CDI erwies sich als sehr schwierig, da es zu Doppelkopplung kommen kann. Während die Aktivierung mit CDI noch erfolgreich war, konnte die weitere Umsetzung mit PEHA nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Diese Syntheseroute hatte zu hohe Verluste und am Ende wurde ein zu geringer Anteil Amin funktionalisiertes P3HT dargestellt. Aus

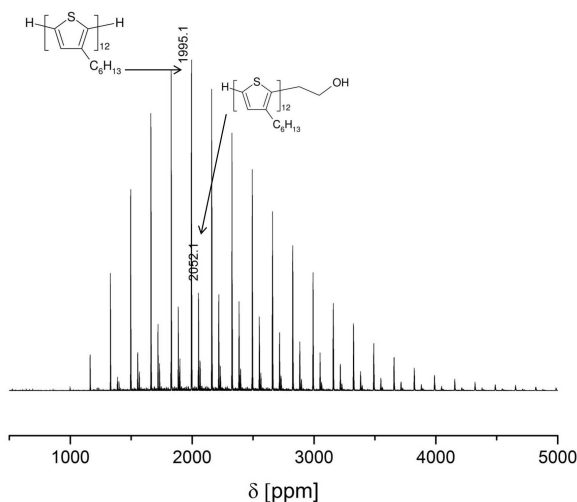


Abbildung 3.5: MALDI-TOF MS des P3HT nach der Hydroborierung.

diesem Grund sollte noch eine weitere Synthese geprüft werden. Es wurde versucht, die Allyl-Funktion direkt mit einem Amin umzusetzen. Dazu wurde eine Reaktion ähnlich der einer Hydroborierung durchgeführt.[80] Diese Synthese wird vor allem in der organischen Chemie verwendet.

Es wurde aber nur ein primäres Amin als Endgruppe erhalten. Diese Ankergruppe erwies sich als zu schwacher Ligand.

In der Masterarbeit von Tobias Honold wurde eine Phosphonsäure Endgruppe als Ankergruppe eingeführt. Das konnte dann sehr erfolgreich im Ligandenaustausch eingesetzt werden.

3.1.3 Ligandenaustausch

Die synthetisierten P3HT Liganden wurden in einem Ligandenaustausch an Nanopartikel gebunden. Der P3HT Ligand wurde in einem großen Überschuss eingesetzt, da in der Analyse deutlich zu erkennen war, dass nur ein geringer Anteil der Polymere tatsächlich funktionalisiert wurde.

Eine beispielhafte TEM-Aufnahme ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

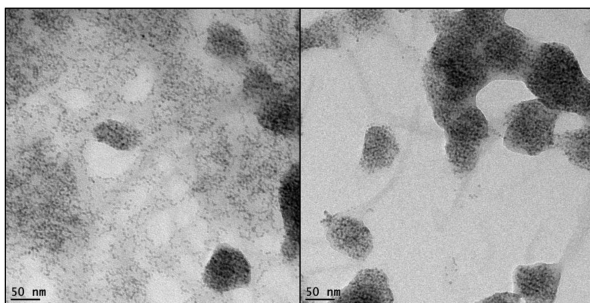


Abbildung 3.6: TEM-Aufnahmen des Ligandenaustausch von P3HT-COOH mit CdSe-Nanopartikeln

Es ist deutlich zu sehen, dass trotz mehrfacher selektiver Fällung der Probe weiterhin ein Überschuss des Polymers vorliegt. Die Nanopartikel agglomerieren nicht und liegen in der Polymermatrix vor. Das zeigt, dass P3HT-Liganden auf der Oberfläche der Nanopartikel vorliegen. Der Ligandenaustausch war erfolgreich. Wenn keine Liganden auf der Oberfläche der Nanopartikel vorliegen, würden die Nanopartikel innerhalb der Matrix agglomerieren. Ein Problem ist die sehr schwierige Abtrennung des überschüssigen Polymers, da das P3HT sehr schnell ausfällt und damit die selektive Fällung vorsichtig und langsam

durchgeführt werden muss. Die Löslichkeit des beschichteten Nanopartikels und des freien Polymers ähneln sich sehr stark. Trotz mehrfacher Fällungen konnte keine vollständige Abtrennung erreicht

werden. Dieses Ergebnis wiederholte sich bei allen verwendeten Nanopartikeln.

Bei allen Proben wurden TEM-Aufnahmen und DLS-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten einen Überschuss an Polymer. Der nächste Schritt war, einen Liganden mit einer geeigneteren Ankergruppe herzustellen und den Ligandenaustausch zu optimieren. Im Arbeitskreis Förster konnte das im Verlauf der Masterarbeit von Tobias Honold erfolgreich mit dem Liganden P3HT-POOH durchgeführt werden.

Die Analyse zeigt eine deutliche höhere Belegung des Nanopartikels mit P3HT-Liganden. Diese Ankergruppe erweist sich als sehr geeignet.

Der Bedeckungsgrad der Nanopartikel kann mittels TGA ermittelt werden. Für den verwendeten Ligandenaustausch an CdSe Nanopartikeln wurde von Sascha Ehlert eine Berechnung bei vollständiger Bedeckung mit Polystyrol Liganden durchgeführt. Dieses ergibt sich bei $1.2 \text{ Polymerketten/nm}^{-2}$. [81]

Tobias Honold konnte bei der Verwendung von CdSe Nanopartikeln einen Bedeckungsgrad von 0.82

$\text{Polymerketten/nm}^{-2}$ erreichen. In der Literatur wurden von Lin et. al. Bedeckungsgrade von 0.44

$\text{Polymerketten/nm}^{-2}$ mit Alkyl funktionalisierten

P3HT's hergestellt. Diese wurden in diesem Fall mittels Heck-Kupplung auf die Oberfläche des P3HTs gebracht. [82]

Der Ligandenaustausch konnte erfolgreich durchgeführt werden und in den nächsten Schritten können Nanokomposite des P3HTs hergestellt werden, um so die weitere Anwendung in Hybrid-Solarzellen zu ermöglichen.

3.2 Orientierte Nanopartikel Filme

In dieser Arbeit wird versucht, die von Retsch et al.[83] vorgestellte Methode zur Herstellung orientierter Monolagen von Polystyrolpartikel für unterschiedliche Halbleiter

Nanopartikel anzuwenden.[84] Alle verwendeten Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Förster von Sascha Ehlert hergestellt und sind mit Ölsäure als Stabilisator beschichtet. Durch die Ölsäure-Beschichtung zeigen die Partikel ein stark hydrophobes Verhalten. Dadurch wird die Auswahl an Substraten für die Aufnahme der Filme limitiert. Als Substrat wurden Siliziumwafer und silanisiertes Glas verwendet. Es wurden auch erste Versuche mit ITO-Glas durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist es, orientierte dünne Nanopartikel Filme herzustellen, die für eine Zweischicht-Hybrid-Solarzelle verwendet werden können.[85] Dafür soll als zweite Komponente Poly-3-Hexylthiophen (P3HT) im gleichen Verfahren aufgebracht werden. Das verwendete P3HT wurde im Verlauf der Promotion synthetisiert. Die so hergestellte Solarzelle ist eine sehr einfache und dadurch wenig effiziente Form der Solarzelle. Die entstandene Grenzfläche ist minimal und dadurch der p-n Übergang im Verhältnis zur Zellengröße gering.[86]

Ein großer Vorteil hingegen ist, dass man Solarzellen, die nur einige nm dick sind, herstellen kann. Dadurch wird ein guter Ladungstransport gewährleistet, da es durch die kurzen Wege zu weniger Rekombinationen der Ladungsträger kommt. Die Excitonen Diffusionslänge erreicht meistens nur knapp 10 nm.[87]

Die einfache Synthese ermöglicht es, Parameter schnell zu variieren und so unterschiedliche Kombinationen von Komponenten zu prüfen. In dieser Arbeit werden erste Versuche zur Flexibilität der Methodik und ihrer Optimierung für unterschiedliche Systeme untersucht.

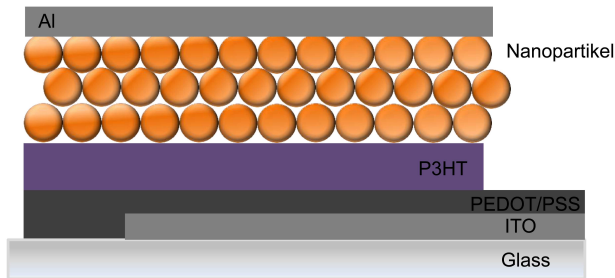


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Solarzelle. Diese stellt den theoretischen Aufbau dar, der in dieser Arbeit erreicht werden soll

3.2.1 Versuchsaufbau

Die Nanopartikel-Filme bilden sich, nachdem diese an einer Luft/Wasser/Glas Grenzfläche aufgebracht werden. Zur Stabilisierung der Filme wird ein Tensid zugegeben.

Die Dispersion wird mit Hilfe einer Mikropipette oder Kanüle auf ein, im Winkel von ca. 45° stehendes Glas aufgebracht und fließt Richtung Wasseroberfläche. Bei Berührung bildet sich der Film und breitet sich auf der Wasseroberfläche aus.

Beim Auftragen der Nanopartikel-Lösung fallen die Partikel bei der Berührung mit Wasser aus. Die Partikel floaten auf der Wasseroberfläche. Durch das Tensid wird ein geschlossene Monolage erreicht, aber gleichzeitig die Oberflächenspannung so erniedrigt, dass ein Floaten der hydrophoben Partikel erleichtert wird. Das Tensid wirkt in dem Fall wie eine weiche Barriere, die eine Kristallisation erleichtert. In Abbildung 3.8 ist die verwendete Technik schematisch dargestellt.

Die Filmqualität wird dabei von vielen Faktoren beeinflusst. So ist

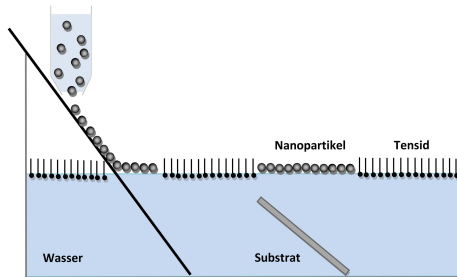


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Präparationstechnik für die Herstellung der Monolagen in dieser Arbeit

neben der Tensidkonzentration im Wasser auch die Konzentration der Nanopartikellösung, die Zugabemenge und die Zugabetechnik entscheidend. [88]

Es wurden Variationen der Überführung der Filme auf das Substrat durchgeführt.

Bei hydrophilen Substraten kann der Film von unterhalb aufgenommen werden. Dabei kann es durch Eintauchen des Substrats unterhalb des Filmes und dem vorsichtigen Herausziehen in einem Winkel von ca. 45° entnommen werden. Diese Technik erweist sich allerdings als schwierig in der Reproduzierbarkeit, da nur sehr stabile Filme übertragen werden können.

Für die Anwendung in dieser Arbeit wurde eine neue Technik verwendet. Das Substrat wird in einem Winkel von ca. 45° im Wasser vorgelegt. Nach der Filmentstehung wird der Flüssigkeitsstand langsam abgesenkt und der Film direkt über dem Substrat positioniert und so aufgenommen.[84]

Bei beiden Varianten ist der Film nach dem Trocknen so stabil auf dem Substrat, dass problemlos weitere Filme aufgetragen werden können.

Verwendet man hydrophobe Substrate, können diese Techniken nicht angewendet werden. Der Wasserfilm unter dem Substrat wird von

der Substratoberfläche abgestoßen. Dabei reißt der Film häufig und kann nicht auf dem Substrat haften bleiben. In diesem Fall wird der Film von oben aufgenommen, das heißt der Film wird mit dem Substrat in das Wasser gedrückt. Das Substrat wird im Wasser gedreht und erneut in einen Winkel von ca. 45° aus dem Wasser gezogen.

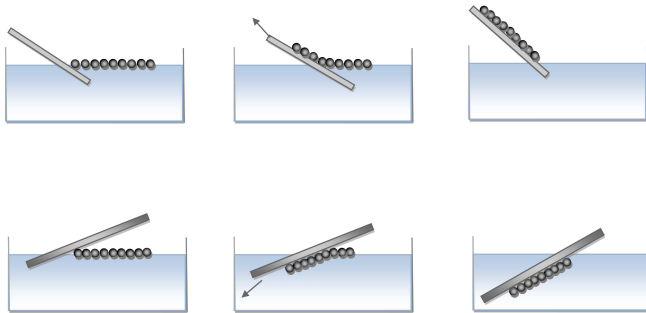


Abbildung 3.9: In der oberen Zeile ist schematisch die Technik bei der Verwendung von hydrophilen Substraten dargestellt. In der unteren Zeile sieht man die Technik, die bei hydrophoben Substraten verwendet wird

Es sollen Cadmium-Selenid-, Blei-Sulfid- und Zinkoxid-Nanopartikel verwendet werden. Die Größen und Größenverteilungen der verwendeten Partikel sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

Tabelle 3.1: Größenverteilung der in diesem Abschnitt verwendeten Nanopartikel

Nanopartikel	DLS-Daten		TEM	Nummer
	\varnothing [nm]	PdI	\varnothing [nm]	
CdSe 9-4	8.91 nm	0.06	3.42 ± 0.13	1
CdSe 10-4	33.1 nm	0.55	3.02 ± 0.21	2
CdSe 11-4	7.02 nm	0.08	3.21 ± 0.15	3
ZnO 17-5	-	-	4.07 ± 0.32	4
ZnO 25-5	15.97 nm	0.30	2.66 ± 0.19	5
ZnO 32-5	8.33 nm	0.08	4.55 ± 0.26	6
PbS 3-6	9.26 nm	0.23	-	7
PbS 8-6	-	-	3.40 ± 0.99	8

Andere Techniken, wie z.B. Spin Coating [51] und Langmuir-Blodgett, zeigen im Vergleich zu dieser Technik einige Nachteile. [89], [90] Bei der Spin Coating Technik müssen für jedes System sehr viele Parameter variiert werden, um ein akzeptables Ergebnis zu erhalten. Die Lösungskonzentration, wie auch die Drehgeschwindigkeit und Beschleunigung müssen sehr genau eingestellt werden. Auch die Oberflächenbeschichtung muss immer mit betrachtet werden. Diese Technik ist zwar sehr schnell, sobald die Parameter bekannt sind, es wird aber sehr viel Probenmaterial verbraucht. Die große Rotationskraft, die während der Herstellung auf das System wirkt, führt innerhalb des Filmes zu einem radialen Gradienten.

Die Langmuir-Blodgett Technik zeigt häufig sehr gute Ergebnisse, hat aber auch einige Nachteile. Die Herstellung ist deutlich aufwendiger. So wird hier die Lösung auf die Wasseroberfläche aufgetragen und dann mit Hilfe einer Barriere verdichtet. Wie beim Spin-Coating müssen viele Parameter variiert werden, um ein ideales Ergebnis zu erhalten. Es kommt häufig zur Ausbildung von Polykristallinität.[83] Die Grundidee der Langmuir-Blodgett-Technik, das Präparieren eines Filmes auf einer Wasseroberfläche und der anschließender Trans-

fer auf ein beliebiges Substrat, entspricht der in dieser Arbeit verwendeten Technik.

3.2.2 Nanopartikel Filme

Orientierte CdSe-Nanopartikel Filme

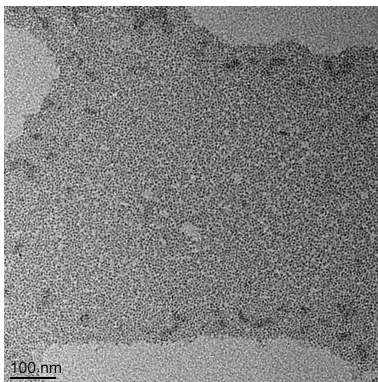


Abbildung 3.10: TEM Aufnahme der Probe CdSe 9-4

Nach der Methode von Retsch et al. wurden Monolagen mit Cadmium-Selenid(CdSe)-Nanopartikel hergestellt. Es wurden drei unterschiedliche CdSe-Dispersionen verwendet. Die Größe der Partikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie ermittelt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3.1 gezeigt.

Für ein ideales Ergebnis wurden unterschiedliche Variationen der Retsch et al. Methode durchgeführt, um einen möglichst großflächigen, rissfreien und dünnen Film herzustellen. Die Menge an zugegebenen Tensid, die Konzentration der CdSe-Dispersion und die Menge der zugegebenen Lösung wurde variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss von anderen Lösungen als Additiv zur Wasservorlage, wie z.B. Aceton untersucht. Die Schichten wurden nach der Herstellung mittels Sauerstoffplasma oder Methanol behandelt und der Einfluss dieser Reinigung auf die Filmqualität untersucht. Es wurde versucht, mehrere Filme übereinander herzustellen, um so dem Aufbau einer Solarzelle näher zu kommen.

Ergebnisse

Cadmium-Selenid Nanopartikel zeigten sich als sehr geeignet für diesen Versuchsaufbau. Mit Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid konnten über mehrere μm glatte Filme erhalten werden. Eine kleine Menge Tensid verbessert das Ergebnis deutlich. Wird zu viel zugegeben, kommt es durch Bildung von Doppel- und Dreifachschichten zu einer Verschlechterung. Neben der Tensidmenge ist die Menge der zugegeben Nanopartikel-Dispersion sehr entscheidend und wurde untersucht.

Die Filme wurden mittels TEM analysiert, wobei nachgewiesen werden sollte, ob doppelschichten gebildet werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.10 zu sehen. In Abbildung 3.11 ist das Ergebnis bei Variation der Dispersionszugabe dargestellt. Es wurde von einer 7 mg/mL Lösung der Partikel CdSe11-4 einmal 10 μL (CdSe04) und einmal 30 μL (CdSe06) zugegeben. In dem aufgenommenen AFM-Höhenprofil kann man deutlich sehen, dass bei steigender Zugabe die Neigung zur Bildung von Mehrfachschichten stark ausgeprägt ist und sich die Qualität des Filmes verschlechtert.

Es wurden jeweils 20 μm Scans durchgeführt. Die Probe CdSe04 zeigt eine sehr gute Filmqualität. Es wurden Höhenunterschiede von nur 15 nm über eine Fläche von 20x20 μm gemessen. Bei Zugabe von mehr Lösung, wie am Beispiel CdSe06, ist deutlich zu erkennen, dass mehrere Schichten übereinander liegen. Die oberen Lagen sind nicht vollständig, im AFM-Höhenprofil sind deutliche Lücken zu erkennen. Nach der Herstellung des Filmes wird versucht die Qualität durch nachfolgende Aufreinigung zu verbessern. Es sollte neben Verunreinigungen auf dem Film auch die Ölsäure auf den Nanopartikeln entfernt werden, um so die Leitfähigkeit der Nanopartikel zu verbessern. Es wurden zwei Varianten getestet. Die Substrate mit dem Film werden in Methanol gereinigt, um so die in Methanol lösliche Ölsäure zu entfernen. Daneben wurde versucht, die Filme mit Sauerstoffplasma zu reinigen.

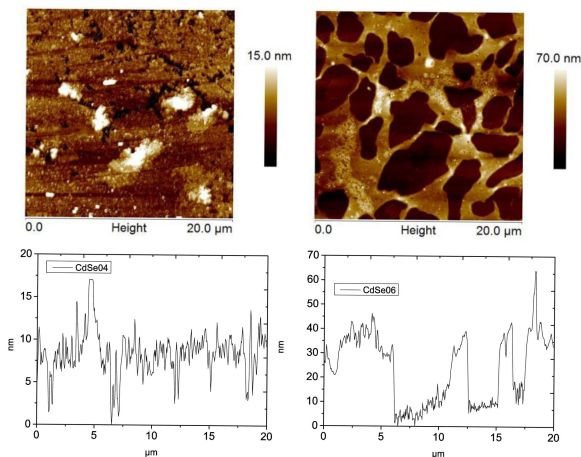


Abbildung 3.11: AFM Höhenprofil und dessen Querschnitt für die Proben CdSe04 [CdSe 11-4; 7mg/mL; 10 μL Dispersionszugabe] und CdSe06 [CdSe 11-4; 7mg/mL; 30 μL Dispersionszugabe]

Beispielhaft ist dieses in Abbildung 3.12 zu sehen. Das AFM-Höhenprofil direkt nach der Herstellung zeigt noch deutliche Verunreinigungen. Bei dem Querschnitt des Höhenprofils ist aber deutlich zu sehen, dass ansonsten eine sehr gute Filmqualität mit einem Höhen

-unterschied von nur $\pm 2\text{nm}$ erstellt wurde. Durch die Reinigung des Films sind die größeren Verunreinigungen entfernt worden.

Bei der Reinigung mit Methanol erhält man ein Höhenprofil von $\pm 5\text{ nm}$ über eine Fläche von $3 \times 3\text{ }\mu\text{m}$. Bei der Nutzung von Plasma erhält man ein ähnlich gutes Ergebnis. Es werden Höhenunterschiede von $\pm 7.5\text{ nm}$ gemessen. Im Querschnitt kann man deutlich sehen, dass ein sehr glatter Film entstanden ist.

Es ist zu sehen, dass die Qualität des Filmes noch verbessert werden kann.

Es wurden noch andere Variationen überprüft. Eine genaue Aufstel-

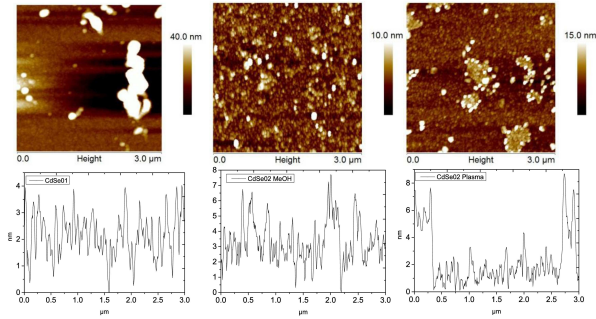


Abbildung 3.12: AFM Höhenprofil und Querschnitt der Proben Cd-Se01 und CdSe02 vor und nach der Reinigung mit Methanol oder Sauerstoff Plasma

lung der Proben findet sich im Experimenterteil. Weder die Variation der Tensidmenge noch die Änderung der Konzentration der CdSe-Dispersion führte zu einer weiteren Verbesserung der Filmqualität. Es wurden Additive zur wässrigen Lösung geprüft. Es zeigte sich, dass eine zu hohe Konzentration die Filmbildung verhindern kann. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln durchgeführt, wie z.B. Tetrahydrofuran, Aceton, Ethanol oder auch Methanol. Die Filmqualität war bei diesen Versuchen gleichbleibend oder schlechter.

Schichtdicken

Die erreichbaren Schichtdicken sollen beispielhaft an den Proben CdSe01 (CdSe 10-4; 10mg/mL) und CdSe02 (CdSe 10-4; 5mg/mL) gezeigt werden.

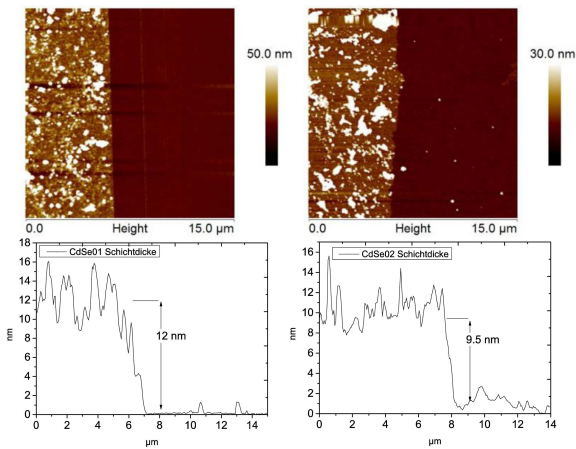


Abbildung 3.13: AFM-Höhenprofil zur Ermittlung der Schichtdicke der Proben CdSe01 und CdSe02

Mit Hilfe des Höhenprofils, das in Abbildung 3.13 gezeigt wird, wird eine Schichtdicke von durchschnittlich 12 nm bei CdSe01 und bei CdSe02 von 9.5 nm gezeigt. Dabei wurden jeweils 50 μm Scans über eine vorher präparierte Stelle des Filmes gerastert.

ZnO-Nanopartikel Filme

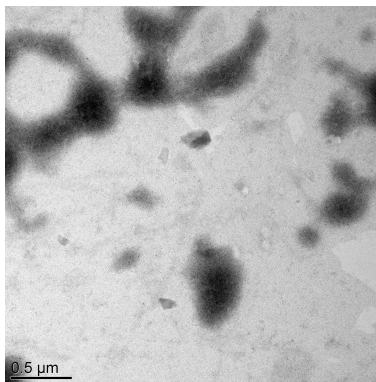


Abbildung 3.14: TEM Aufnahme der Probe ZnO 32-5

Es wurden zwei verschiedene, von Sascha Ehlert hergestellte, Zinkoxid-Dispersionen verwendet, die jeweils mit Ölsäure stabilisiert sind. Die Größenverteilung der Partikel wird in Tabelle 3.1 beschrieben. Für die Versuche wurde die Menge der zugegebenen ZnO-Dispersion, die Konzentration sowie auch die Tensid-Konzentration in der wässrigen Vorlage variiert. Weitere Vorversuche mit anderen Additiven in der wässrigen Vorlage wurden nicht weiter verfolgt. Die Herstellung der Filme verlief analog zu den CdSe-Proben über die von Retsch et al. etablierte Methode. Um den Effekt der Reinigung auf die Filmqualität zu untersuchen, wurden die hergestellten Filme nachträglich mit Methanol oder Sauerstoffplasma gereinigt.

Ergebnisse

Im Vergleich zu den hergestellten CdSe-Filmen zeigten die Zinkoxid (ZnO)-Proben im Verlauf der Filmbildung eine stärkere Neigung zur Bildung von Agglomeraten. Es war deutlich schwieriger, einen Film mit ausreichend guter Qualität über mehrere μm herzustellen.

In Abbildung 3.15 sind einige Beispiele für ZnO-Filme zu sehen.

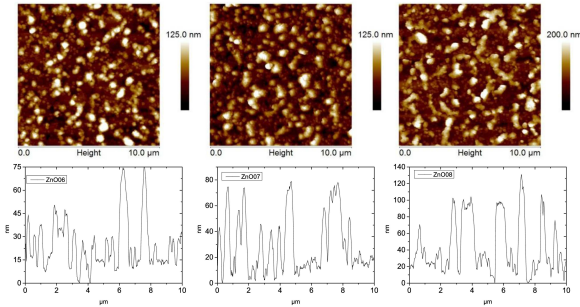


Abbildung 3.15: AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben ZnO06 [ZnO32-5; 15 mg/mL], 2 ZnO07 [ZnO32-5; 15 mg/mL], 3 ZnO08[ZnO32-5; 15 mg/mL] nach Variation der Dispersionszugabe

Es erwies sich als schwierig stabile Filme mit hoher Qualität auf das Substrat zu übertragen. Die Proben ZnO06-08 wurden mit den Nanopartikeln ZnO 32-5 mit einer Konzentration von 15 mg/mL hergestellt. Variiert wurde hier die Mengenzugabe der Dispersion. Die Filme zeigten eine geringe Stabilität und eine starke Neigung zur Agglomeration. Auch eine erhöhte Dispersionszugabe konnte die Ergebnisse nicht deutlich verbessern. Bei der Probe ZnO06 wurden 15 μL zugegeben, bei ZnO07 und ZnO08 jeweils 20 und 30 μL . Bei den ersten zwei Proben erkennt man im AFM Höhenprofil, dass es Höhenunterschiede von bis zu 125 nm gibt. Im Querschnitt sind auch hier Differenzen von ± 35 nm erkennbar. Bei Steigerung der Dispersionsmenge, wie in ZnO08 zu sehen, verschlechtert sich die Filmqualität. Im Querschnitt erkennt man eine Differenz von ± 70 nm. In Abbildung 3.14 ist eine TEM Aufnahme bei einer Probe der gleichen ZnO-Dispersion zu sehen. Es ist zu sehen, dass auf einem kleinen Bereich Monolagen entstanden sind. Man sieht deutlich, dass es zur Bildung von Mehrfachschichten gekommen ist. Es sind Löcher in dem gebildeten Film zu erkennen.

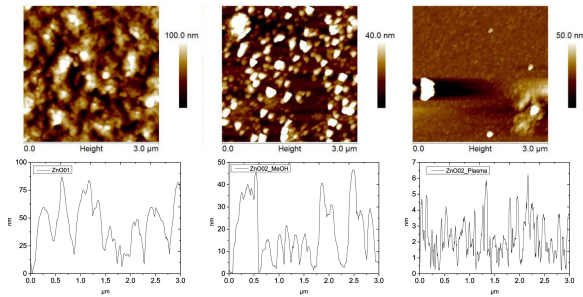


Abbildung 3.16: AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben ZnO01 [ZnO 29-5; 38.5 mg/mL] und ZnO02 [ZnO29-5; 29.5 mg/mL] vor und nach den Reinigungsschritten

Um die Stabilität der Filme zu verbessern, wurden Versuche mit Lösungen höherer Konzentration durchgeführt. In Abbildung 3.16 sind AFM-Höhenprofile als Beispiel für die Qualität dieser ZnO-Filme gezeigt.

Für die Probe ZnO01 wurde eine ZnO-Dispersion (ZnO 29-5) mit einer hohen Konzentration (38.4 mg/mL) verwendet. Es ist deutlich zu erkennen wie uneben der Film ist. In der AFM Aufnahme sind Höhenunterschiede ca. 100 nm zu sehen. Es ist zu keiner homogenen Filmbildung gekommen. Es wurde versucht die Filmqualität durch nachträgliche Behandlung zu verbessern.

Nach der Behandlung mit MeOH konnte im Querschnitt die Höhendifferenz auf ± 30 nm reduziert werden. Auch mit Sauerstoff-Plasma wurde die Filmqualität deutlich verbessert, es sind allerdings noch einige deutliche Verunreinigungen zu erkennen.

In Abbildung 3.17 sind drei Beispiele zur Schichtdicke der hergestellten ZnO-Filme gezeigt. Sie wurde wie im Falle der CdSe Proben mittels des Höhenprofils im AFM vermessen.

Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicken deutlich zu groß sind und es zur Bildung von Mehrfachschichten kommt. Die Proben ZnO18

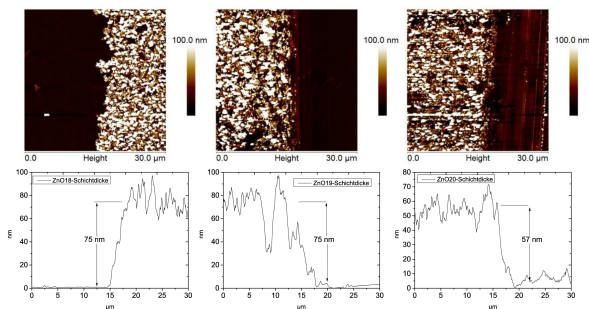


Abbildung 3.17: AFM-Höhenprofil zur Schichtdickenbestimmung der Proben ZnO18 [ZnO17-5, 47 mg/mL]; ZnO19 [ZnO17-5, 23.5 mg/mL]; ZnO20 [ZnO17-5, 15.6 mg/mL]

und ZnO19 zeigen eine Schichtdicke von im Durchschnitt 75 nm. Bei einer geringeren Konzentration, wie bei ZnO20 zu sehen, ist eine Schichtdicke von 57 nm ermittelt worden. Bei geringeren Konzentrationen war die Filmqualität zu schwankend, um genaue Werte zu ermitteln.

Man sieht hier, dass es im Falle der ZnO-Nanopartikel nötig ist, einen idealen Versuchsaufbau zu finden, in dem die Filmdicke und Filmqualität die perfekte Balance finden. Gleichzeitig muss die Reproduzierbarkeit verbessert werden.

Orientierte PbS-Nanopartikel Filme

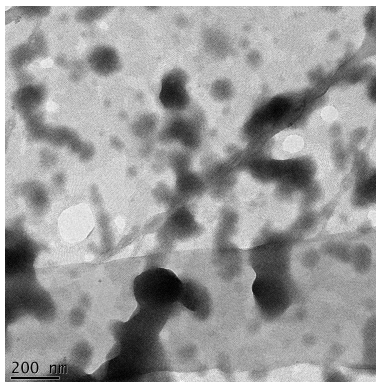


Abbildung 3.18: TEM-Aufnahme eines PbS-Filmes

Neben CdSe und ZnO sollte der Versuchsaufbau auch mit Bleisulfid (PbS)-Nanopartikeln durchgeführt und die Ergebnisse getestet werden. Auch diese Partikel wurden im Arbeitskreis Förster von Sascha Ehlert hergestellt und sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Partikel wurden mit Ölsäure stabilisiert, zeigen aber im Vergleich zu den vorher verwendeten Proben eine geringere Stabilität.

Die Partikel waren, aufgrund ihrer starken Neigung zu Agglomeration, in ihrer Anwendung deutlich aufwendiger. Es konnten nur frisch hergestellte Partikel verwendet werden. Bei der Herstellung zeigten die Filme teilweise starke Unebenheiten. Nur bei einzelnen Proben konnten glatte Filme im Bereich über mehrere μm erzeugt werden.

In Abbildung 3.19 sind die Proben PbS01 und PbS02 dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei einer höheren Konzentration starke Agglomerate entstehen. So kann man in einem Querschnitt des AFM-Höhenprofils der Probe PbS01 einen Höhenunterschied von min. 50 nm erkennen. Bei geringerer Konzentration, wie in Probe PbS02, ist eine deutlich höhere Filmqualität zu erkennen. Allerdings ist bei geringer Konzentration der Film vielfach gerissen und unvollständig.

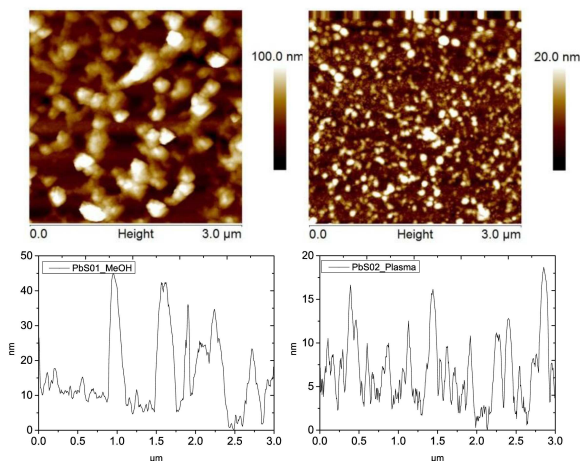


Abbildung 3.19: AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben PbS01 [PbS 3-6; 32 mg/mL] und PbS02 [PbS3-6; 2,9 mg/mL]

In Abbildung 3.18 ist eine TEM-Aufnahme eines PbS-Filmes zu sehen. Auch hier sieht man die Neigung der Partikel sich zusammen zu lagern.

In Abbildung 3.20 sind die Messungen der Schichtdicken der Proben PbS01 und PbS02 zu sehen. Man sieht hier, dass bei einer hohen Konzentration eine sehr große Schichtdicke von über 70 nm entsteht. Im Fall der geringeren Konzentration ist eine sehr gute Schichtdicke von 8 nm zu erkennen. Diese geringe Schichtdicke deutet auf eine Monolage.

Die Ergebnisse zeigen, dass die PbS-Nanopartikel zur Anwendung in der hier vorgestellten Technik sehr geeignet sind. Allerdings erweisen sich diese Partikel als äußerst schwierig in der Reproduzierbarkeit erhaltener Ergebnisse.

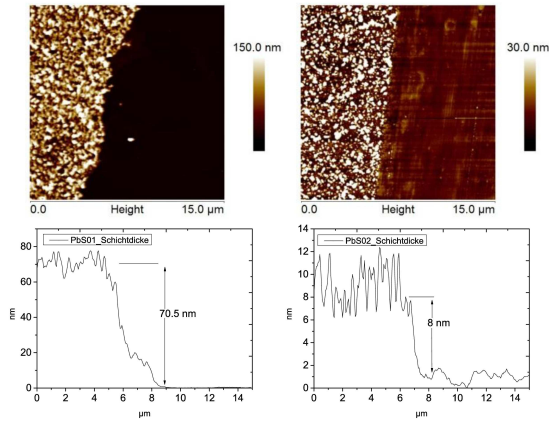


Abbildung 3.20: Die Schichtdicke der PbS-Filmen wurde mittels des AFM-Höhenprofils durchgeführt. Zu sehen sind hier die Proben PbS01 und PbS02.

Spätere Versuche mit den gleichen Dispersionen konnten nicht durchgeführt werden, da deren Qualität nicht mehr ausreichte.

3.2.3 Poly-3-Hexylthiophen Filme

Die Methodik wurde auch mit den im Verlauf der Arbeit hergestellten Poly-3-Hexylthiophenen getestet.

Die Filme wurden entsprechend der beschriebenen Methode hergestellt. Während der Herstellung konnte auf die Verwendung eines Tensids verzichtet werden, da die Filme direkt sehr stabil sind.

Die Polymer-Filme sind deutlich violett, ein Zeichen für eine hohe Kristallinität. Die Kristallinität konnte durch Erhitzen der Filme knapp unter dem Schmelzpunkt noch verbessert werden. Die sehr dünnen Filme neigen zum Oxidieren und müssen deshalb unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden.

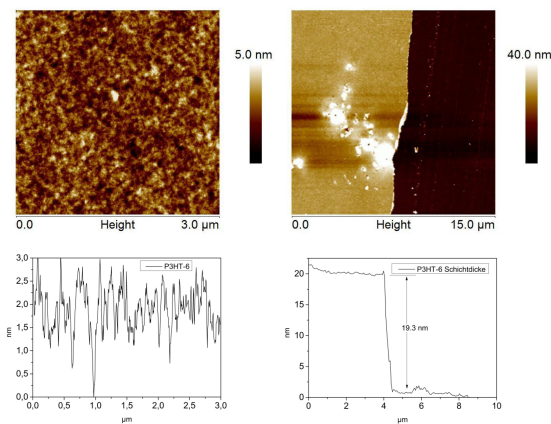


Abbildung 3.21: AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Probe P3HT-6

Die entstandenen Filme zeigen eine sehr hohe Qualität. Sie sind über mehrere μm frei von Rissen und eben.

In Abbildung 3.21 ist dieses beispielhaft dargestellt. Das AFM-Höhenprofil zeigt einen sehr ebenen Film mit einem Höhenunterschied von unter 5 nm. Auch im Querschnitt wird die hohe Qualität deutlich.

Die Schichtdicke dieses Filmes beträgt 19.4 nm. Wie in der Abbildung zu sehen, kann es zu kleinen Verunreinigungen kommen. Die Schichtdicke der Filme lässt sich sehr gut über die Konzentration der verwendeten Polymer-Lösung steuern. In dieser Arbeit reichten diese von >5 nm bis zu 50 nm. Hohe Schichtdicken sollen eher durch das Überlagern mehrerer Filme erreicht werden, da so eine hohe Qualität in dem gesamten Querschnitt des Films gewährleistet werden kann.

In einem ersten Vorversuch wurde auf die vorher hergestellten Nanopartikel-Filme ein P3HT-Film aufgebracht. Diese Technik zeigt enorm große Vorteile gegenüber dem Standard Spin-Coating Verfahren, da der Nanopartikel-Film vollständig erhalten bleibt und nicht durch die Polymer-Lösung abgelöst oder beschädigt wird. Der Nanopartikel-Film ist nach der Reinigung und Trocknung sehr stabil auf dem Substrat. So ist es problemlos möglich, das Substrat mit dem Nanopartikel-Film zur Aufnahme des P3HT-Filmes, ohne weitere Veränderungen der Methode, zu verwenden.

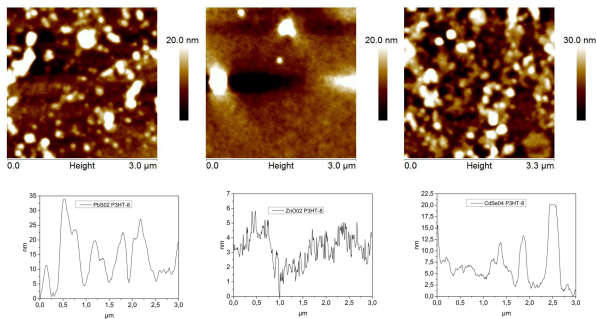


Abbildung 3.22: AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben PbS02, ZnO02 und CdSe04, die jeweils mit einem P3HT-8 Film beschichtet wurden

In Abbildung 3.22 sind die AFM-Höhenprofile zu diesem Versuch

dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Qualität der Probe nicht verändert wird. Der P3HT-Film liegt rissfrei auf dem Nanopartikelfilm. Die Herstellung führte zu keiner im AFM sichtbaren Veränderung der Nanopartikel-Schicht.

Durch weitere Vorversuche sollen Informationen über die Qualität der hergestellten Proben erhalten werden.

Weiterführende Versuche

Um die Nutzbarkeit dieses Systems zu prüfen, werden erste Vorversuche durchgeführt, indem Strom-Spannungs-Kennlinien dafür präparierter Proben aufgenommen wurden.

Die Nanopartikel-Filme wurden auf einem Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO) beschichteten Glas präpariert. Es wurden 3-5 Schichten von jeweils ZnO- oder CdSe-Filmen aufgetragen. Jede Schicht wurde zunächst mit Sauerstoffplasma gereinigt. Darauf wurde dann eine Schicht des P3HTs mittels der vorher beschriebenen Methode gegeben. Anschließend wurde für die Messung noch eine Schicht des leitfähigen Polymers PEDOT (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)) durch Spin-Coating aufgetragen. Nachdem eine Goldelektrode aufgedampft wurde, konnten erste Messungen durchgeführt werden.

Im Idealfall sollte mittels dieses Aufbaus ein Diodenverhalten messbar sein.

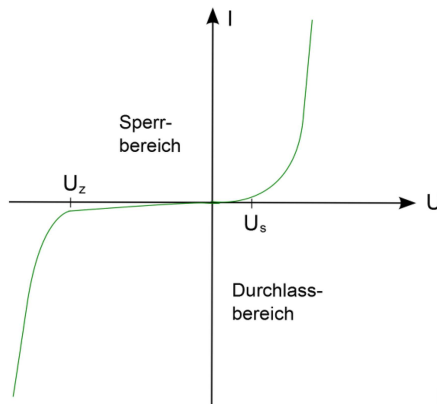


Abbildung 3.23: Strom-Spannungs-Kennlinie einer klassischen Diode

In Abbildung 3.23 ist der gewünschte Verlauf der Strom-Spannungs-

Kennlinie für eine Diode zu sehen. Die Beziehung ist hier stark asymmetrisch.

Im Falle des in dieser Arbeit aufgebauten System konnte dieses Verhalten leider nicht beobachtet werden. Es wurden nur lineare Verläufe der Strom-Spannungs-Kennlinie gemessen. Beispielhaft ist dieses in Abbildung 3.24 zu sehen. In diesem Fall wurden die Nanopartikel CdSe 11-4 verwendet. Es wurden 5 Schichten Nanopartikel hergestellt und eine Schicht P3HT-8 aufgetragen.

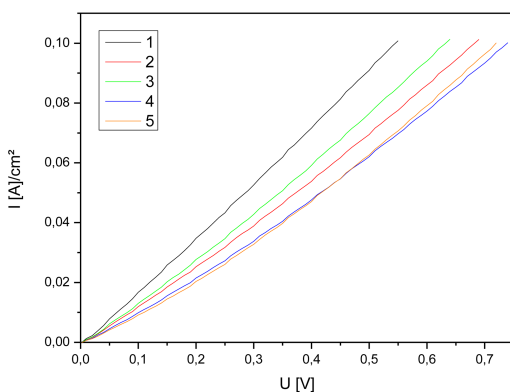


Abbildung 3.24: Strom-Spannungs-Kennlinie eines eigenen Aufbaus mit CdSe-Nanopartikeln; CdSe11-4 13 mg/mL

Dieses Verhalten spricht dafür, dass es zu einem direkten Kontakt zwischen dem ITO und der Elektrode gekommen ist. Es spricht für Mikrorisse im präparierten Film. Die Risse konnten nicht mittels der ansonsten durchgeführten Analytik nachgewiesen werden. Auch die isolierende Ölsäureschicht, die nicht mit Sicherheit entfernt werden konnte, kann zu Problemen bei der Messung führen.

Mit den hergestellten ZnO-Proben wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Somit muss weiterhin erst die Qualität der Nanopartikel Filme

weiter verbessert werden, bevor eine Anwendung möglich ist.

3.3 Blockcopolymer-Nanokomposite

Ziel ist es, in ein geordnetes Blockcopolymer System Nanopartikel einzufügen. In dieser Arbeit wird mit dem Triblock Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (PS-PI-PS) und dem Diblock Polystyrol-Polyisopren (PS-PI) gearbeitet. Alle verwendeten Blockcopolymer zeigen eine Mikrophasenseparation in Substanz, wo sie eine hexagonal angeordnete Mikrophase von PS-Zylindern in einer PI-Matrix bilden.

Diese vorgegebenen Domänen sollen nun verwendet werden, um die Nanopartikel gesteuert einzubetten. In Abbildung 3.25 ist dieses schematisch dargestellt.

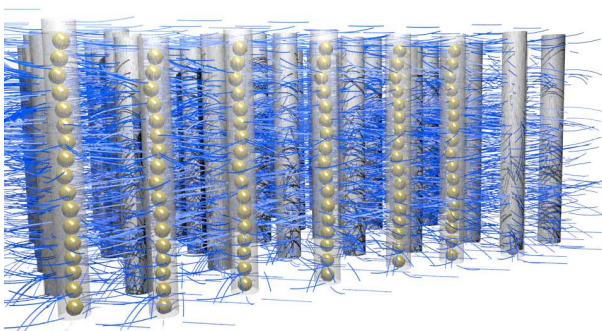


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der mikrophasenseparierten Zylinder mit Nanopartikeln in der Zylinderphase.

Ein Vorteil der Verwendung von phasenseparierten Blockcopolymeren ist, dass die Nanopartikel innerhalb des Komposites in ihrer Position gezielt gesteuert werden können und so viele neue Anwendungen ermöglicht werden. So sollen hier erste Versuche für eine spätere Anwendung in der Photovoltaik gemacht werden.

Neben der Einbettung innerhalb der Zylinder sollte auch der Effekt der Einlagerung in die PI-Matrix beobachtet werden. Außerdem soll-

ten erste Versuche gemacht werden, die Nanopartikel in die Grenzfläche der Zylinder einzulagern (siehe Abbildung 3.26; Bild 2). Ein Fernziel ist, unterschiedliche Nanopartikel mit entsprechenden Eigenschaften in beide Matrices einbetten zu können (siehe Abbildung 3.26; Bild 3).

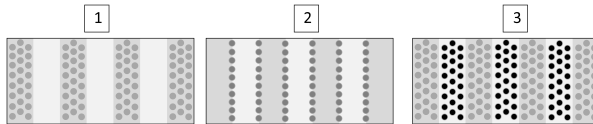


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung der Versuchsziele. 1. Einbettung der Nanopartikel in eine Phase der Mikrophasen. 2. Einbettung in die Grenzfläche 3. Selektive Einbettung unterschiedlicher Nanopartikel.

Die gezielte Steuerung soll ermöglicht werden, indem die Nanopartikel mit einer Hülle des äquivalenten Homopolymers ummantelt werden. Diese Polymerbürsten werden über eine Ligandenaustausch-Technik hergestellt. Diese Technik wird im Bereich der Homopolymer Komposite im AK Förster erfolgreich eingesetzt. [1] Die verwendeten Nanopartikel sind in Tabelle 3.3 gezeigt.

Es soll eine möglichst hohe Konzentration der Nanopartikel in dem Komposite erreicht werden, wobei die Position der Nanopartikel weiterhin kontrollierbar bleiben soll.

Der Effekt der Nanopartikel auf die Verschiebung des Stabilitätsbereichs der Blockcopolymerphase soll untersucht werden.

Im Verlauf der Arbeit stieg die Bedeutung des Größenausschluss-effektes immer weiter. Es sollte genauer beobachtet und getestet werden, wie er umgangen werden kann. Dafür soll z.B. geprüft werden, ab welcher Partikelgröße bzw. welchen Zylinderdurchmesser der Effekt nicht mehr beobachtet wird.

Im Verlauf dieser Versuche wurden Blends der Blockcopolymer hergestellt, um den Einfluss des Homopolymers auf das System zu prüfen.

3.3.1 Versuchsaufbau

Im Verlauf dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Variationen im Versuchsaufbau durchgeführt. Die Grundlage war eine hochkonzentrierte Mischung der Blockcopolymere und Nanopartikel, die dünn ausgestrichen wurden, um sie zu analysieren. Dabei wurde für erste Versuche ein einfacher Rakel Aufbau verwendet.

Die hergestellten Filme wurden in unterschiedlichen Varianten nachbearbeitet.

Die verwendeten Blockcopolymere werden in Tabelle 3.2 gezeigt. Es wurden vier unterschiedliche Polymere verwendet. Dabei unterscheiden sich die Triblockcopolymere 1-3 jeweils in ihrem Polystyrol-Anteil. Bei dem Polymer 4 handelt es sich um ein Diblockcopolymer.

Tabelle 3.2: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere

Bezeichnung	Blöcke	Polystyrol Anteil	Nummer
SIS14	Styrol- Isopren- Styrol	14 gew% PS	1
SIS17	Styrol- Isopren- Styrol	17 gew% PS	2
SIS22	Styrol- Isopren- Styrol	22 gew% PS	3
PS-b-PI	Styrol- Isopren	14 gew% PS	4

Alle Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Förster von Sascha Ehlert hergestellt. Die Polymerbeschichtung erfolgte durch ein Ligandenaustauschverfahren. Die hierfür verwendeten Polymere wurden im

Arbeitskreis Förster hergestellt.

In einzelnen Versuchen sollten zusätzlich jeweils Polystyrol oder Polyisopren als freies Homopolymer zugegeben werden. Dabei sollte untersucht werden, welchen Einfluss das Homopolymer auf die Mikrophasenseparation der Blockcopolymere hat und ob es zu einer Verschiebung des Stabilitätsbereichs kommt.

Der Einfluss der Geschwindigkeit im Trocknungsprozess auf die gebildeten Strukturen sollte untersucht werden. Dazu wurden die verwendeten Lösungsmittel variiert, so dass verschiedene Verdampfungszeiten erreicht wurden. Die Trocknung der hergestellten Filme wurde teilweise im Lösungsmitteldampf durchgeführt. Dabei wurde bei unterschiedlichen Temperaturen gearbeitet.

Eine nachträgliche Behandlung der Filme sollte die Orientierung der Zylinder verbessern. Ein zusätzlich gewünschter Effekt ist die kurzfristige Aufweichung der Domänen, wodurch eine verbesserte Selektivität der Nanopartikel innerhalb des Systems erhofft wird. Ziel aller dieser Versuche war es, den Größenausschluss zu umgehen.

Dafür wurden die Filme in unterschiedlichen Lösungsmitteldämpfen gelagert. Dabei wurden Lösungsmittel gewählt, die jeweils nur einen Blockteil lösen können. Eine weitere Variante ist das Erhitzen der Filme auf 140° C unter Vakuum über mehrere Stunden.

Die Analyse der hergestellten Proben erfolgte mittels TEM und SAXS.

Für die Elektronenmikroskopie mussten Dünnschnitte der Filme mittels eines Kryo

Mikrotom hergestellt werden. Zusätzlich wurden die Proben mit Osmium-Tetraoxid gestained. Das Osmium-Tetraoxid kontrastiert selektiv nur die Polyisopren Anteile der Probe, damit der Kontrast im Elektronenmikroskop verstärkt werden kann.

3.3.2 Ligandenaustausch

Voraussetzung für die Herstellung der Nanokomposite ist eine gute Mischbarkeit der Nanopartikel mit dem Polymer. Dafür werden die Nanopartikel mit einem entsprechenden Homopolymer beschichtet. In dieser Arbeit wurde zur Herstellung eine in dem Arbeitskreis Förster entwickelte Technik des Ligandenaustausch verwendet.

Es werden hergestellte Nanopartikel, die nach der Synthese mit Ölsäure beschichtet sind, verwendet.

Die neuen Liganden werden mit einem Ende koordinativ an der Oberfläche angebracht. Die Liganden haben als Endgruppen funktionale Gruppen, wie z.B. Säurefunktionen oder Amine.

Es entstehen Polymerbürsten, die sich als besonders geeignet für die Herstellung der Nanokomposite erwiesen haben.[1]

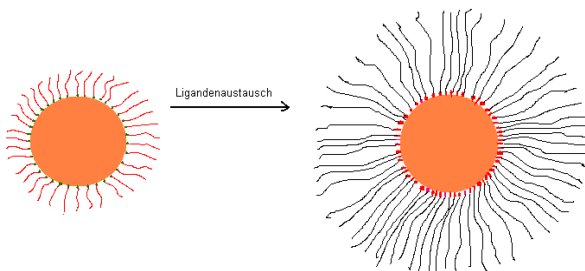


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit durchgeführten Ligandenaustausch

Die in dieser Arbeit hergestellten Proben werden in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle und hydrodynamischen Durchmesser

Nanopartikel	Homopolymer	DLS
		\varnothing [nm]
ZnO 25-5	PS-DS2-PEHA	21.04
ZnO 25-5	PS-DS1-PEHA	28.21
ZnO 25-5	PI-8000-COOH	50.75
ZnO 25-5	PS-DS1+PI-8000	26.20
CdSe 11-4	PS-DS2-PEHA	7.53

Das Ergebnis des Ligandenaustausch wird mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Transmission-Elektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht.

Mittels der TEM-Messung kann der vergrößerte Abstand der Nanopartikel zueinander beobachtet werden.

Zusätzlich wurden DLS-Messungen durchgeführt, um den hydrodynamischen Radius der Nanopartikel zu ermittelt. Der sollte sich bei den deutlich größeren Polymer-Liganden, im Vergleich zu den Ölsäure-Liganden, messbar ändern.

Die Ergebnisse der verwendeten Proben sind für die Zinkoxid-Nanopartikel in Graphik 3.28 dargestellt.

Eine Veränderung des gemessenen Durchmesser ist deutlich zu sehen. Gut zu sehen ist, dass der Durchmesser abhängig von der Größe der Liganden ist. Zu erkennen ist, dass der Ligandenaustausch erfolgreich war.

Vergleichend wurden auch kleinere CdSe-Nanopartikel verwendet. Das Ergebnis dieses Ligandenaustausch ist in Abbildung 3.29 zu sehen. Es ist auch eine deutliche Verschiebung des hydrodynamischen

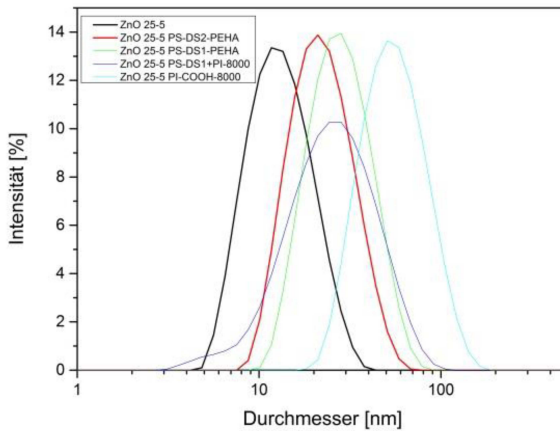


Abbildung 3.28: DLS des Ligandenaustausch des ZnO 25-5.

Durchmessers zu erkennen. Auch hier konnte erfolgreich ein Ligandenaustausch durchgeführt werden. Die mit Polymerbürsten modifizierten Nanopartikel wurden zur Herstellung der Polymerkomposite dieser Arbeit verwendet.

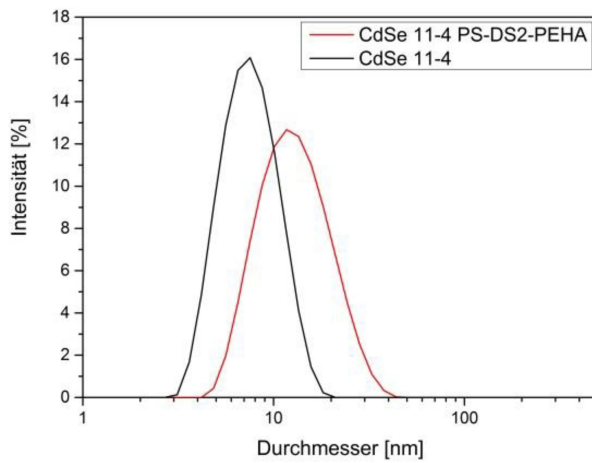


Abbildung 3.29: DLS des Ligandenaustausches des CdSe 11-4.

3.3.3 Analyse der verwendeten Triblockcopolymere

SIS 14, 17 und 22 zeigen als reines Polymer in Substanz eine Zylinderstruktur. Die Zylinder haben bei SIS 17 einen mittleren Durchmesser von 12.7 ± 0.8 nm. Der mittlere Abstand zwischen den Zylindern liegt bei 21.2 ± 1.6 nm, mittels TEM ermittelt. SIS 14 zeigt einen mittleren Zylinderdurchmesser von 15.6 ± 1.1 nm, und einen Zylinderabstand von 27.3 ± 1.8 nm. Bei SIS 22 wurde ein mittlerer Zylinderdurchmesser von 14.0 ± 0.7 nm und ein mittlerer Abstand 23.2 ± 2.8 nm gemessen.

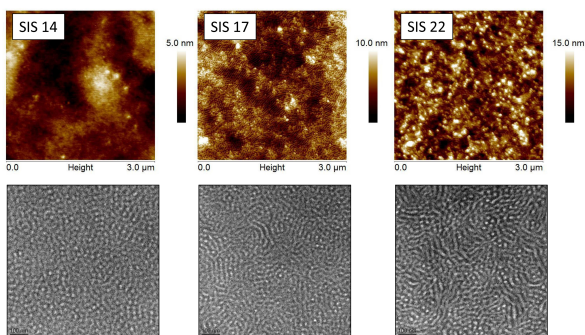


Abbildung 3.30: In der oberen Zeile sind die AFM-Aufnahmen der Homopolymere SIS 14, 17 und 22 zu sehen; In der unteren Zeile sind die dazugehörigen TEM-Aufnahmen zu sehen.

In Abbildung 3.30 sind die Ergebnisse der verwendeten Analytikmethoden gezeigt. Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass die Zylinderstruktur bis auf die Oberfläche der Filme zu erkennen ist. Für die TEM-Aufnahmen wurde ein Dünnschnitt der Polymerfilme hergestellt. Hier können sowohl der Zylinderdurchmesser wie auch der Abstand ermittelt werden.

3.3.4 Nanokomposite der Triblockcopolymere mit Polystyrol beschichteten Nanopartikeln

Die Nanokomposite der Triblockcopolymere SIS 14, 17 und 22 wurden jeweils mit Polystyrol beschichteten Nanopartikeln hergestellt. Die verwendeten Nanopartikel variierten in ihrem Durchmesser und in der verwendeten Homopolymer-Beschichtung. Diese sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

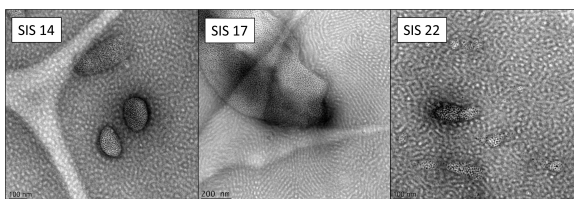


Abbildung 3.31: SIS 14, 17 und 22 mit 5 gew% ZnO-PSDS2

In Abbildung 3.31 sind TEM-Aufnahmen der verwendeten Triblock-Copolymere mit einem Anteil von 5 gew% ZnO-PS-DS2-DETA gezeigt. Im Falle der Polymere SIS14 und SIS17 sind große Agglomerate der Nanopartikelbürsten zu erkennen. Die Partikel scheinen keine Tendenz zu zeigen, in die Zylinder-Phase zu gehen.

Im Falle des SIS 22 sind teilweise Nanopartikel innerhalb der Zylinder zu erkennen, bzw. Strukturen, die einen ähnlichen Durchmesser wie die Zylinder aufweisen. Es ist energetisch vom Nachteil, wenn die Nanopartikel in den Zylindern einlagern. Die Beobachtung wird als Größenausschlusseffekt bezeichnet. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diesen zu umgehen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieser, da er immer wieder als limitierender Faktor auftrat, noch genauer beschrieben.

Um die Nanopartikel in die Strukturen einzuarbeiten, wurde ein neuer Ansatz getestet. Es wurden Komposit Materialien aus dem

Triblockcopolymer und einem Homopolymer verwendet. Im Falle der mit PS-beschichteten Nanopartikel wurde Polystyrol als Homopolymer zugegeben. Das Homopolymer ist mit 10.000 g/mol dabei ähnlich groß wie der Polystyrol Anteil des Triblockes.

Es wurden Versuche mit unterschiedlichem Gewichtsanteil an Homopolymer mit allen Triblocken durchgeführt. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.32 gezeigt. Bei allen Proben war der Gewichtsanteil der verwendeten Nanopartikel konstant.

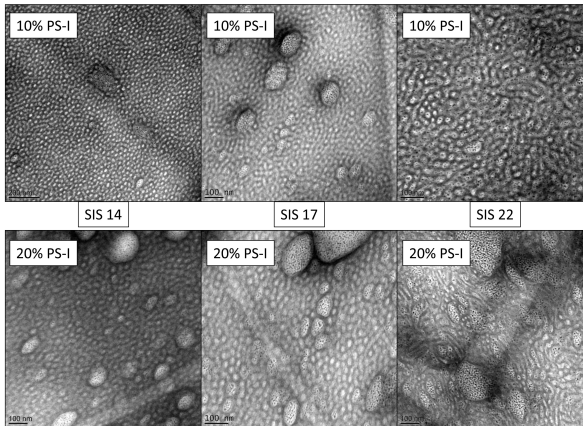


Abbildung 3.32: SIS14, 17 und 22 mit jeweils 5 gew% ZnO-PS-DS2 und 10 gew% Homopolymer PS-I (obere Reihe) und 20 gew% PS-I (untere Reihe)

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Falle von SIS 14 und 17 weiterhin größere Agglomerate gebildet werden. Das zugegebene Polystyrol liegt nicht innerhalb der Zylinder vor, sondern aggregiert mit den Polystyrol beschichteten Nanopartikeln. Es bilden sich kleinere Agglomerate im Vergleich zu Proben ohne Homopolymer.

Das Polymer SIS 22 zeigt bei 10 gew% PS-Anteil das beste Ergebnis. Hier lagern sich die Nanopartikel fast ausschließlich innerhalb der Zylinder ein. Die Zylinder sind deutlich durch die Zugabe des Homopolymers aufgeweitet. Wenn noch mehr Homopolymer zuge-

geben wird, wie im Beispiel mit 20 gew% PS gezeigt, lagert sich das Polymer zwar in den Polystyrol Domänen an, aber es ist keine einheitliche Mikrostruktur mehr zu erkennen. Das heißt, es bilden sich keine einheitlichen PS-Zylinder mehr in Substanz.

Mit dem Polymer SIS 17 wurden zum Zweck genauerer Analyse weitere Versuche durchgeführt. Im ersten Teil wurde ein kürzeres Homopolymer zugegeben, dass PS-SF6 (6300 g/mol). Es sollte geprüft werden, ob sich dieses kürzere Homopolymer in den Zylinder einlagert und damit die Domänen vergrößert, um so eine Einlagerung der Nanopartikel ermöglicht.

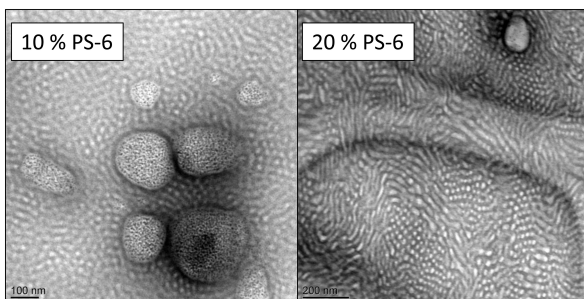


Abbildung 3.33: Das Block-Copolymer SIS17 mit 5 gew% ZnO PS-DS2 und 10 gew% bzw. 20 gew% PS-SF6 als Homopolymer.

In Abbildung 3.33 (TEM-Aufnahmen) ist das Nanokomposit des Triblock-Copolymer SIS 17 mit dem Homopolymer PS-SF6 und 5 gew% ZnO-PS-DS2-DETA zu sehen. Es bilden sich weiterhin Agglomerate, die vor allem bei 10 gew% des Homopolymers zu erkennen sind. Die Probe mit 20 gew% PS-SF6 zeigt eine Verbesserung. Es ist deutlich zu erkennen, dass in diesem Fall das Homopolymer in die Zylinder eingefügt werden konnte. Ein kürzeres Homopolymer erweist sich also als deutlich geeigneter, um den Größenausschluss-

effekt zu überwinden und wird verstärkt in die Zylinder Matrix eingebaut.

Ein weiterer Ansatz war die Verwendung kleiner Nanopartikel, in diesem Fall CdSe mit einer PS-DS2-DETA Beschichtung. Daneben sollten ZnO-Nanopartikel mit einem größeren Polymer beschichtet werden. Das verwendete PS-DS1 ist ca. doppelt so groß wie das sonst verwendete PS-DS2. In beiden Fällen wurde keine Verbesserung erreicht.

Mit Hilfe der TEM-Auswertung sollte nachgewiesen werden, wie genau die Verteilung der Nanopartikel innerhalb der Probe ist. Ein Problem ist allerdings, dass nur ein minimaler Teil der Probe betrachtet werden kann. Daneben können die Strukturen durch die Herstellung der Dünnschnitte verändert werden. Um eine weitere Analyse der gebildeten Überstruktur und der Domänenengröße durchzuführen, wurde eine weitere Analyse mittels Kleinwinkel Röntgenstreuung (SAXS) durchgeführt.

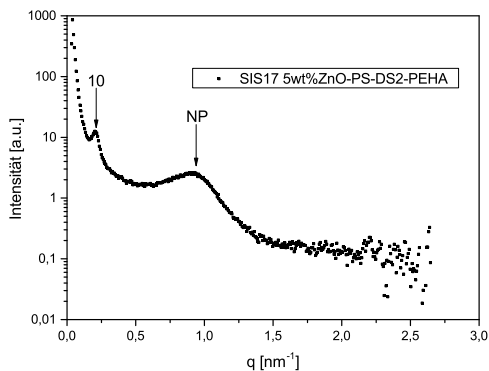


Abbildung 3.34: Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 17 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA

In Abbildung 3.34 ist die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgen-

streubildes des Polymers SIS17 mit 5 gew% ZnO PS-DS2 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die erhaltenen Reflexe aufgrund der starken Hintergrundstreuung nicht scharf sind. Trotzdem können die charakteristischen Reflexe der hexagonalen Morphologie des Triblocks erkannt werden. Es ergibt sich eine Domänengröße von $d_{hex} = 36nm$ für die hexagonal angeordneten Zylinder. Neben dieser Morphologie kann aus dem breiten Peak bei $q = 0.90nm^{-1}$ der mittlere Abstand zwischen den Nanopartikeln ermittelt werden, dieser entspricht 6.8nm.

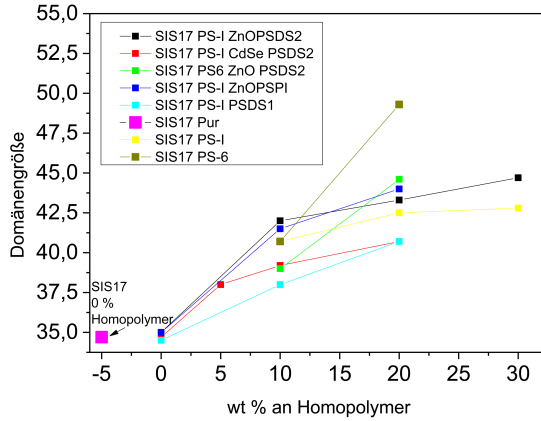


Abbildung 3.35: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS17

Alle erhaltenen SAXS Daten wurden mittels der SCATTER Software ausgewertet. In Abbildung 3.35 ist eine Zusammenfassung der erhaltenen Röntgenstreudaten zu den Versuchen mit dem Polymer SIS 17 dargestellt. Dabei ist die Domänengröße in nm gegen den Gewichtsanteil des zugegebenen Homopolymer aufgetragen.

Vergleichend sind hier sowohl alle unterschiedlichen Probenansätze gegenübergestellt als auch die reinen Komposite, ohne Nanopartikel, dargestellt.

Vergleichend ist zu erkennen, dass nur die Zugabe der Nanopartikel

die Domäne nicht vergrößert. Sobald Homopolymer zugegeben wird, kommt es zu einer Vergrößerung der Domäne. Dieser Effekt ist bei allen Proben zu erkennen. Vor allem bei Zugabe des Homopolymer PS-SF6 ist eine deutliche Vergrößerung der Domänen zu erkennen. Dieses entspricht den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen. Die Verwendung der kleineren Nanopartikel CdSe zeigt keinen äquivalenten Effekt.

Die Zugabe des Homopolymers zeigt, dass es nur im Falle des PS-SF6 zu einem linearen Anstieg der Domänengröße kommt. Der Anstieg ist bei dem größeren Homopolymer nicht linear. Es wird also nur ein bestimmter Anteil Homopolymer eingebaut. Im Falle des Polymer PS-SF6 ist zu sehen, dass die Größe der Domäne bei der Probe mit reinem Homopolymer deutlicher ansteigt. Dieser lineare Anstieg ist bei Zugabe des Homopolymer und Nanopartikel nicht zu beobachten. Das zeigt das Homopolymer gemeinsam mit den Nanopartikeln zum Agglomerieren neigt.

Zusammenfassend ergibt sich aus den erhaltenen SAXS-Kurven, dass die Nanopartikel einem starken Größenausschlusseffekt unterliegen. Der kann auch durch Zugabe eines Homopolymers nicht vollständig überwunden werden.

In Abbildung 3.36 sind die Streudaten der Probe SIS 14 mit 5 gew% ZnO-PS-DS2 zu sehen. Es sind drei Maxima zu erkennen, die der hexagonalen Morphologie des Triblockes zuzuordnen sind. Es ergibt sich eine Domänengröße von $d_{hex} = 38$ nm. Der mittlere Abstand der Nanopartikel zeigt sich durch einen breiten Peak bei $q = 0.67$ nm⁻¹, das entspricht 9.1 nm.

In Abbildung 3.37 ist die Auswertung der SAXS-Daten zu den Proben mit dem Polymer SIS 14 dargestellt. Es sind vergleichend die gemessenen Domänengrößen des reinen Komposite von SIS 14 und PS-I und dem Composite nach Zugabe von 5 gew% ZnO-PS-DS2 dargestellt. Aus dem Graphen lässt sich schließen, dass bis 10 gew%

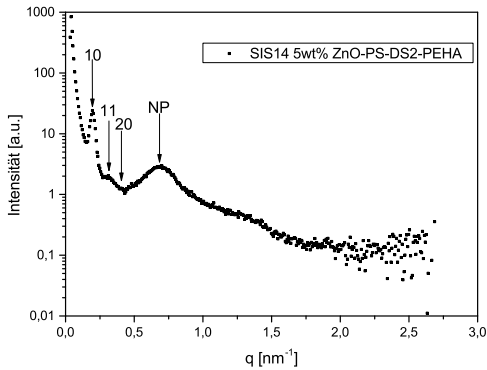


Abbildung 3.36: Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 14 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA

PS-I das Homopolymer in die Zylinder eingefügt werden kann und die Domänen erweitert. Der geringe Anstieg von 10-20 gew% spricht dafür, dass nur noch wenig Homopolymer in das System eingebaut wird und zum größten Teil außerhalb agglomert.

Der Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Nanopartikelzugabe ist so gering, dass kein deutlicher Beweis vorliegt, ob die Nanopartikel in dem Zylinder vorliegen. Dieses Ergebnis stimmt mit den mittels TEM erhaltenen Ergebnissen sehr gut überein.

In Abbildung 3.38 ist zu sehen, dass auch im Falle des SIS 22 nur unscharfe Peaks zu erkennen sind. Die Domänengröße der hexagonalen Morphologie ergibt sich zu $d_{hex} = 41$ nm. Der mittlere Abstand zwischen den Nanopartikeln kann bei 12.5 nm ermittelt werden.

Der Graph in Abbildung 3.39 zeigt den Verlauf der Domänengröße für alle Proben des Polymers SIS 22. Dieses Ergebnis entspricht deutlich den Erwartungen dieses Versuchsaufbaus. Der Größenver-

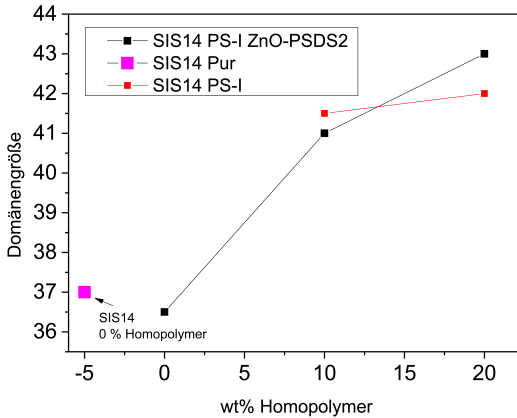


Abbildung 3.37: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 14

lauf der Domänen verläuft beinahe linear. Das reine Komposit mit dem Homopolymer PS-I zeigt kleinere Domänen im Vergleich zu der Probe nach Zugabe der Nanopartikel. Das zeigt, dass sowohl das Homopolymer als auch die Nanopartikel in die Zylinder eingefügt werden können. Die Domänengröße des SIS 22 steigert sich um fast 20nm.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Triblock-Copolymere zeigen, dass im Vergleich zum Polymer SIS 22 im Falle der kleineren Zylinder des SIS 17 sobald Nanopartikel zugegeben werden das Homopolymer mit einer höheren Wahrscheinlichkeit mit den Nanopartikel außerhalb der Zylinder agglomert. Sobald die Zylinder eine bestimmte Größe überschreiten, kann dieser Effekt nicht mehr beobachtet werden und sowohl die Nanopartikel wie auch das Homopolymer werden in die Zylinder eingebaut.

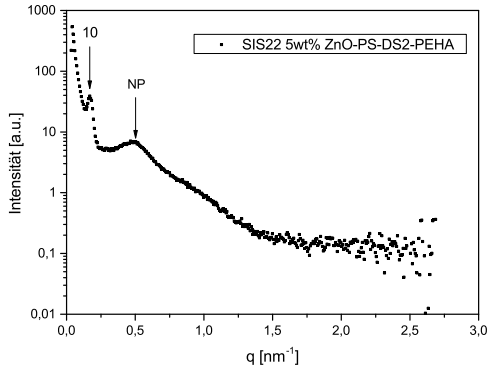


Abbildung 3.38: Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 22 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA

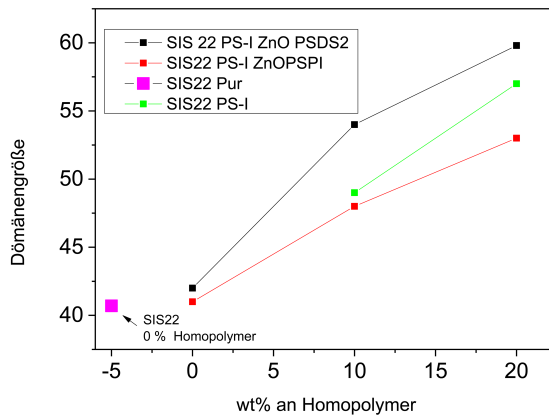


Abbildung 3.39: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 22

3.3.5 Nanokomposite der Triblockcopolymeren mit Polyisopren-Polystyrol beschichteten Nanopartikeln

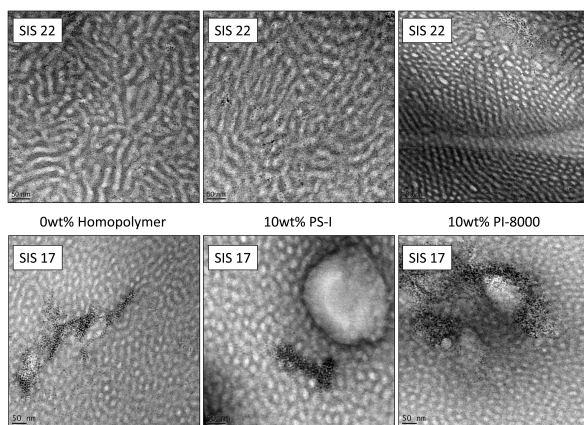


Abbildung 3.40: AFM und TEM Aufnahmen des SIS 22 und SIS 17 mit ZnO beschichtet mit sowohl PS-DS1-PEHA und PI-8000. Links sind die Proben ohne Zugabe von Homopolymer zu sehen. In der Mitte mit 10 gew% PS-I und Rechts mit 10 gew% PI-8000.

In Abbildung 3.40 sind die TEM-Aufnahmen der Proben SIS 17 und SIS 22 mit 5 gew% ZnO zu sehen, beschichtet mit sowohl PS-DS1 als auch PI-8000-COOH. Der gewünschte Effekt ist, dass diese Nanopartikel am Rand der Zylinder eingebaut werden, indem ihre PI-Beschichtung in die Isopren Matrix eingebaut wird und der PS-Anteil in die Matrix der PS-Zylinder (siehe Abbildung 3.26 Bild 2). Im Falle des SIS 17 erkennt man deutlich, dass in keinem Fall die gewünschte Verteilung der Nanopartikel erreicht werden konnte. Es wurde dabei sowohl Polystyrol als Homopolymer zugegeben als auch

Polyisopren. Es kommt zur Agglomeration der Nanopartikel. Gleichzeitig sind auch größere Mengen freies Polymer zu erkennen.

Im Beispiel des Polymers SIS 22 zeigt sich ein besseres Ergebnis. Auch ohne Zugabe eines Homopolymers kommt es zu keiner Agglomeration der Nanopartikelbürsten. Die Zugabe von Homopolymer verbessert die Ergebnisse deutlich.

3.3.6 Nanokomposite der Triblockcopolymere mit Polyisopren beschichteten Nanopartikeln

Es sollte versucht werden, Polyisopren beschichtete Nanopartikel in die Isopren Matrix der Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol Triblocke einzufügen. Für die Analytik wurden TEM- und SAXS-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 3.41 sind die TEM-Aufnahmen der Dünnschnitte der jeweiligen Komposite des Polymers mit 5 gew% ZnO PI-8000-COOH dargestellt.

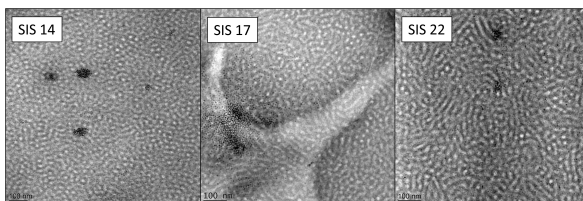


Abbildung 3.41: TEM-Aufnahmen von SIS 14, 17 und 22 mit jeweils 5 gew% ZnO PI-8000-COOH

Bei allen Polymeren erkennt man die Neigung der Nanopartikel zu agglomerieren. Vor allem im Fall des Polymers SIS 14 ist diese Tendenz sehr stark ausgeprägt. Das beste Ergebnis ist wieder bei dem Polymer SIS 22 zu erkennen. Bei der Probe des Polymers SIS 17 zeigen sich erste Tendenzen, dass sich die Nanopartikel in der gesamten Polyisopren Domäne verteilen. Die PI-Domäne ist somit leichter zugänglich als die PS-Domäne.

Es sollten weiterhin Komposite mit einem Polyisopren Homopolymer hergestellt werden, um zu prüfen, ob die Verteilung der Nanopartikel in der PI-Domäne verbessert werden kann. Die dazu durchgeführten TEM Messungen sind in Abbildung 3.42 dargestellt.

Es sind vergleichend die Proben mit SIS 14 und SIS 17 gezeigt. In

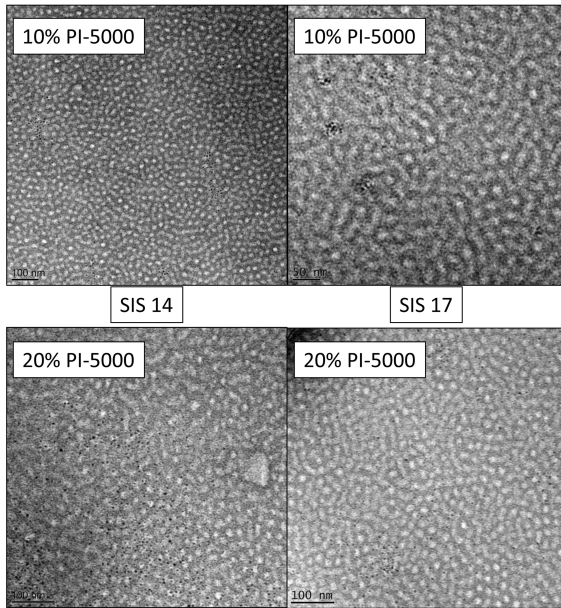


Abbildung 3.42: SIS 14 und SIS 17 mit 10 gew% PI-5000 und 20 gew% PI-5000 und 5 gew% ZnO PI-8000-COOH

beiden Fällen erkennt man die Verbesserung der Nanopartikel Verteilung durch das zugegebene Homopolymer PI-5000. Schon bei 10 gew% ist eine deutliche Verbesserung zu erkennen, dabei kann dieser Effekt durch weitere Zugabe des Homopolymer noch verbessert werden. Auch bei Übersichtsaufnahmen waren keine größeren Agglomerate zu erkennen. Bei 20 gew% sind keine größeren Agglomerate mehr zu erkennen. Sowohl SIS 14 wie auch SIS 17 zeigen eine sehr gute Verteilung der Nanopartikel.

Zur weiteren Analyse wurden von diesem System SAXS-Aufnahmen durchgeführt.

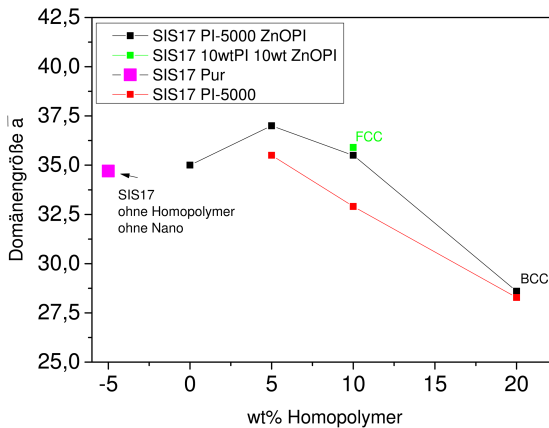


Abbildung 3.43: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 17 mit ZnO PI-8000-COOH

In Abbildung 3.43 sind die Ergebnisse für das Polymer SIS 17 dargestellt. Die Zugabe des Polyisoprens hat deutlich Einflüsse auf die gebildete Mikrostruktur des Systems. Das Triblockcopolymer neigt bei Zugabe von 10 gew% Polyisopren dazu, keine Zylinderstruktur mehr zu bilden. Es kommt erst zu einer Verkleinerung der Domänen, weil es zu einer Mischphase mehrerer Strukturen kommt. Bei 20 gew% kann eine BCC-Struktur erkannt werden. Dieses spricht dafür, dass es zu keiner Zylinderbildung mehr kommt. Dieser Effekt wird auch bei einer Erhöhung des Nanopartikelanteils beobachtet. So zeigt das System bei der Probe mit 10 gew% des PI-5000 und 10 gew% der Nanopartikel eine FCC-Struktur. Die Zugabe von Polyisopren führt somit zu einer Instabilität der Zylinderstruktur. Das Polystyrol ordnet sich nicht mehr in einer zylindrischen Form an, es werden Kugeln bevorzugt. Es kommt zu einer Verschiebung im Phasendiagramm dieses Systems. Eine Vergrößerung der Polyisopren Domäne führt zu einer Verschiebung von einer Zylindermorphologie zu einer kugelförmigen Domäne.

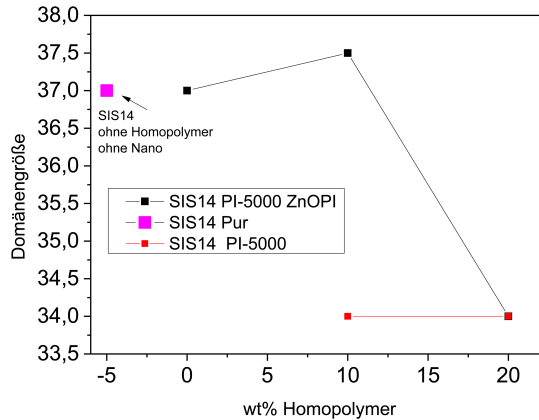


Abbildung 3.44: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 14 mit ZnO PI-8000-COOH

In Abbildung 3.44 und 3.45 sind die Auswertungen der Röntgenstreudaten für die ZnO-PI Proben von SIS 14 und SIS 22 dargestellt. Die Domänengröße verändert sich bei beiden Polymeren nur minimal. Im Gegensatz zu den Proben des SIS 17 kommt es zu keiner Verschiebung der Morphologie. Es wird eine zylindrische Morphologie beobachtet.

Das Polyisopren hat keinen in der Röntgenstreuung erkennbaren Einfluss auf die Strukturbildung der Polymere SIS 14 und SIS 22.

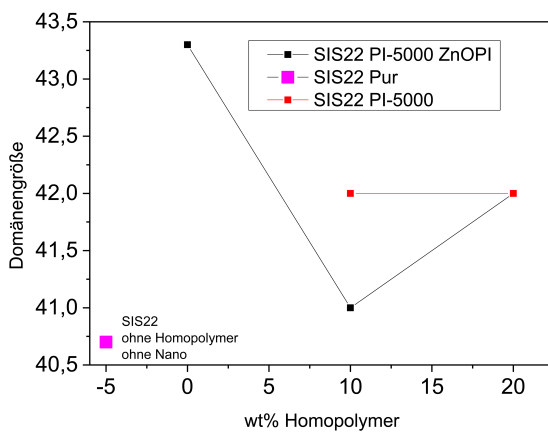


Abbildung 3.45: Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 22 mit ZnO PI-8000-COOH

3.3.7 Polystyrol-*block*-Polyisopren Diblockcopolymer

Zum Vergleich sollte neben den Triblockcopolymeren auch ein Diblockcopolymer verwendet werden. Das Polystyrol-*block*-Polyisopren Polymer (PS-*b*-PI) zeigt ähnlich wie die Triblocke in Substanz eine Zylinder Mikrostruktur. Die Zylinder haben einen Durchmesser von 26.4 ± 1.3 nm und einen Abstand von 39.2 ± 2.3 nm (3.46). Der Polystyrol Block bildet die Zylinder-Domäne.

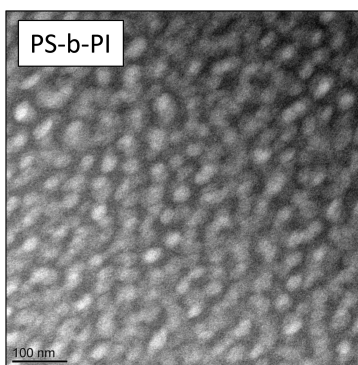


Abbildung 3.46: TEM-Aufnahme des reinen Diblockcopolymer. Dafür wurde ein Dünnschnitt des Polymers mittels Osmiumtetroxid gestained.

Äquivalent zu den vorher verwendeten Triblocken wurde jede Probe mit 5 wt% der Polymerbeschichteten Nanopartikel angesetzt. Es wurden außerdem Blends mit dem Homopolymer hergestellt und untersucht.

In Abbildung 3.47 sind TEM-Aufnahmen der Proben mit Polystyrol beschichteten Nanopartikeln dargestellt.

Es ist zu sehen, dass schon ohne die Zugabe von Homopolymer alle Nanopartikel in die Zylinder eingebaut werden können. Die Zylinder

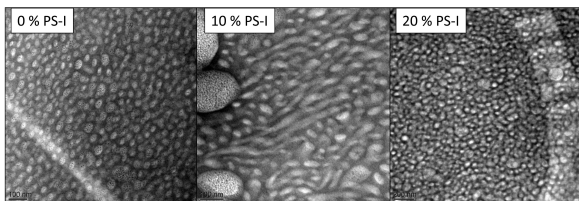


Abbildung 3.47: TEM-Aufnahmen des PS-b-PI mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA

des Diblockcopolymer sind deutlich größer als die der Triblockcopolymer und dadurch für das Einfügen der Nanopartikel leichter zugänglich.

Durch die Zugabe des Homopolymers konnten die Domänen deutlich vergrößert werden. Allerdings kommt es teilweise zu Agglomerationen der Nanopartikel mit dem zugegebenen Homopolymer.

Das Diblockcopolymer zeigt keinen Größenausschlusseffekt. Im Gegenzug sollten auch die Proben mit Polyisopren beschichteten Nanopartikel untersucht werden.

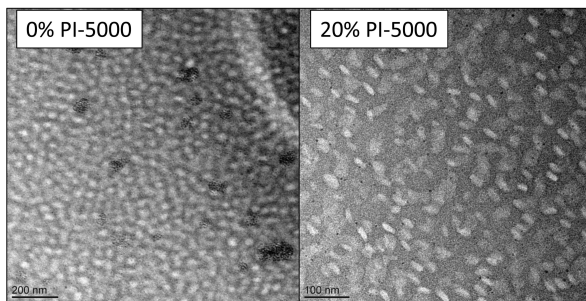


Abbildung 3.48: Links ist das PS-b-PI mit ZnO PI-8000 Nanopartikeln und Rechts das PS-b-PI mit ZnO PI-8000 und 20 gew% PI-5000 Homopolymer

In Abbildung 3.48 sind die dazugehörigen TEM-Bilder dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Effekt des Homopolymers auf die Mi-

krostruktur sehr groß ist. Die vorher gebildeten Domänen sind nicht mehr zu erkennen. Die Darstellung im TEM lässt darauf schließen, dass die Zugabe des Polyisoprens den Stabilitätsbereich deutlich verschiebt und keine einheitliche Zylinderstruktur mehr zu erkennen ist. Die Nanopartikel liegen frei und vereinzelt in der Polyisopren Matrix.

Im Gegensatz dazu sieht man bei einer Probe ohne Zugabe von Homopolymer, dass die Nanopartikel eher zur Agglomeration neigen, wie in Abbildung 3.48 auf dem linken TEM-Bild zu erkennen. Im Unterschied zu den Triblockcopolymer Proben ist die Morphologie nicht so festgelegt, dass das Polyisopren jeweils nur auf einer Seite an die Zylinder gebunden ist. Dadurch kann das Homopolymer die Matrix stärker aufweichen und eine einheitliche Struktur verhindern. Die Zylindermorphologie der PS Domäne bleibt dabei erhalten.

Das Ergebnis zeigt, dass bei der Einführung von Nanopartikeln in die Matrix eines Triblockcopolymers ein Erhalt der Ordnung vom Vorteil ist.

3.3.8 Größenausschluss

Im Verlauf der Arbeit bekam der Größenausschlusseffekt eine immer größere Bedeutung. Bei fast allen hergestellten Proben konnte er beobachtet werden. Ein wichtiger Schritt war es, das genauer zu beobachten und zu versuchen, ihn zu umgehen.

Ein erster Ansatz war, diesen Effekt durch Variation der Probenpräparation zu umgehen. Dabei wurde mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen gearbeitet. Der gewünschte Effekt der Lösungsmittelgemische war, dass nach Verdampfen des ersten Bestandteils nur die beschichteten Nanopartikel und Zylinder in Lösung vorliegen. In gequollener Form sollten die Nanopartikel sich innerhalb der Zylinder eingliedern. Wenn das Lösungsmittel langsam verdampft, ein hoher Dampfdruck war entscheidend, würde die Struktur sich verfestigen und die Nanopartikel wären, obwohl es energetisch ungünstig ist, innerhalb der Zylinder. Dieser Effekt erwies sich als nicht ausreichend.

Versuche zur anschließenden Aufarbeitung wie z.B. die Aufbewahrung in einem

Lösungsmitteldampf oder bei hohen Temperaturen zeigten nicht den erwarteten Effekt.

Es sollte im nächsten Schritt geprüft werden, bis zu welcher Domänengröße der Effekt zu erkennen ist.

Die Analyse erfolgte mittels der erhaltenen TEM-Daten. Dabei wurden in den Mikroskopie-Bildern jeweils die leeren Domänen und die Domänen, die Nanopartikel beinhalten, ausgemessen. In Abbildung 3.32 ist die Auswertung dargestellt.

In der Tabelle sind alle hergestellten Proben gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei allen Triblock Proben der Unterschied zwischen leeren und gefüllten Domänen sehr deutlich ist. Hingegen ist der Unterschied im Falle des Diblocks nicht so deutlich, das spricht dafür, dass die Nanopartikel hier leichter in die Polystyrol Domäne eingefügt werden können.

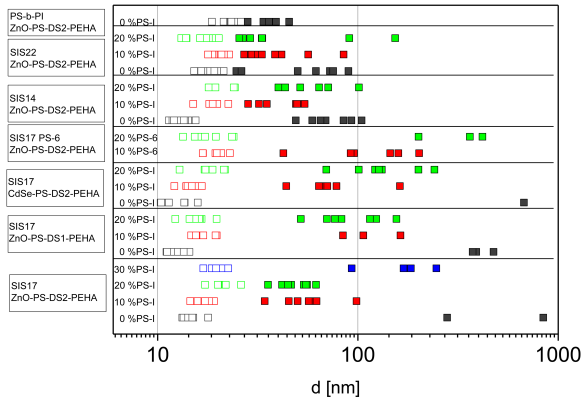


Abbildung 3.49: Auswertung aller hergestellten Proben mit Polystyrol beschichteten Nanopartikel. Es wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet und jeweils der mittlere Zylinderdurchmesser dargestellt.

Man erkennt, dass die Domänen eine bestimmte Mindestgröße überschreiten müssen, bevor Nanopartikel eingelagert werden können. Außerdem scheint das Diblock-Copolymer deutlich flexibler zu sein.

Das Polymer SIS 17 steht am stärksten unter dem Einfluss des Größenausschlusseffekt. Bei allen vermessenen Proben ist ein sehr starker Größenunterschied zwischen leeren und gefüllten Domänen zu erkennen. Selbst das reine Homopolymer scheint kaum bis gar nicht in die PS-Zylinder Domäne eindringen zu können, da die Zylinderdurchmesser nur geringfügig größer werden.

Das Polystyrol liegt im Zylinder in einer sehr gestreckten Form vor. Das Einfügen der beschichteten Nanopartikel, oder sogar nur des deutlich kleineren Homopolymers, würde für das System einen zu hohen Konformations-Entropieverlust bedeuten. Das ist energetisch so ungünstig, dass es zum Größenausschluss kommt. Dieser konnte auch durch äußeres Einwirken auf das System nicht umgangen werden.

Das Polymer SIS 14 zeigt ein anderes Verhalten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die leeren Domänen sich unter Zugabe des Homopolymers aufweiten. Das heißt für dieses System, dass die Polymerketten nicht so starr im Zylinder vorliegen. Es spricht für eine größere Flexibilität des Systems.

Im Falle des SIS 22 ist der Unterschied schon deutlich geringer, die Flexibilität der Zylinder scheint hier größer zu sein. Obwohl die Styrol-Ketten länger sind als im Falle des SIS 17 und SIS 14, sind die Zylinder ähnlich groß. Die Styrol-Ketten sind weniger gestreckt, wodurch der energetische Nachteil, sobald Homopolymer oder Nanopartikel eingeführt werden, geringer ist.

In Abbildung 3.50 ist die vergleichende Auswertung der Proben nach Zugabe der Nanopartikel mit Polyisopren Hülle gezeigt. Dabei wurde vergleichend der Abstand der Zylinder in den vorhandenen TEM-Aufnahmen vermessen.

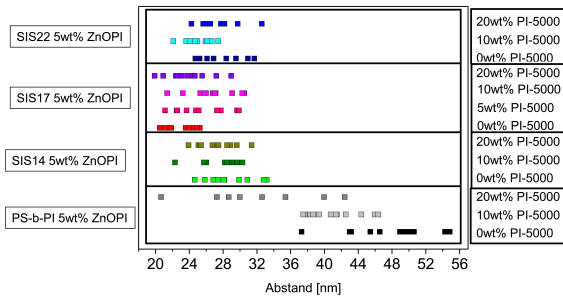


Abbildung 3.50: Auswertung aller hergestellten Proben mit Polyisopren beschichteten Nanopartikel. Es wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet und jeweils der Abstand zwischen den Zylindern ausgemessen.

Das Ergebnis zeigt, dass es zu keinen größeren Agglomeraten des Polymers und der Nanopartikel kommt. Gleichzeitig ist im Falle der

Triblöcke kaum eine Veränderung der Abstände zu erkennen. Wie in 3.50 zu sehen, kommt es zwar zu einer Verschiebung innerhalb des Phasendiagramms, aber der Abstand zwischen den Polystyrol Domänen wird nicht beeinflusst.

Ein anderes Bild ist im Falle des Diblock-Copolymer zu erkennen. Dadurch, dass die Polyisopren Matrix nicht auf beiden Seiten des Polymers von Polystyrol umgeben ist, ist die Struktur deutlich weniger fest und die Abstände variieren sehr stark. Je mehr Homopolymer zugegeben wird, desto ungleichmäßiger ist die Struktur.

4 Materialien und Experimentelle Durchführung

4.1 Materialien

2,5-Dibromo-3-hexylthiophene (97%, Aldrich), Isopropylmagnesium Chlorid (2.0M, Aldrich), tert-Butylmagnesium Chlorid (1M, Aldrich), LiCl (99%, Grüssing), [1,2-Bis(diphenylphosphino)propane]-dichlornickel(II) (Ni(dppp)Cl₂, Aldrich), Bromotrimethylsilan ($\geq 97\%$, Aldrich), Triethylamin ($>99\%$, Merck), HCl (37%, Grüssing), Natriumdodecylsulfat (SDS, $\geq 99\%$, Serva), Styrol ($\geq 99\%$, Aldrich), Methanol (99.9%, VWR), Chloroform (99.1%, VWR), Dichlormethan (99.97%, Acros Organics), Dodecan ($\geq 99,8\%$, Fluka), NaOH (99%, VWR) wurden verwendet wie erhalten, THF (99.8%, Aldrich) wurde über NaK getrocknet und destilliert. Polystyrol-*block*-Polyisopren-*block*-Polystyrol (SIS14, SIS17, SIS22, Aldrich), Polystyrol-*block*-Polyisopren (Polymer Source Inc) sind genauer in Tabelle 4.1 dargestellt und wurden verwendet wie erhalten.

Tabelle 4.1: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere

Polymer	Bezeichnung	PS-Anteil	Molmasse [g/mol]	Hersteller
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	SIS14	14 gew% PS	175460	Aldrich
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	SIS17	17 gew% PS	147980	Aldrich
PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	SIS22	22 gew% PS	72000	Aldrich
PS- <i>b</i> -PI	PS- <i>b</i> -PI	17 gew% PS	165000	Polymer Source Inc.

Die verwendeten Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Förster von Sascha Ehlert hergestellt und sind in Tabelle 4.3 dargestellt.[91]
Die Liganden für die Nanopartikel wurden im Arbeitskreis Förster hergestellt. PS-DS-1-PEHA und PS-DS2-PEHA wurden selbstständig gemeinsam mit Sascha Ehlert hergestellt. Die verwendeten Liganden sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Liganden für die Verwendung im Ligandenaustausch

Polymer	Endgruppe	Molmasse [g/mol]	Bezeichnung	Hersteller
Polystyrol	PEHA	2500	PS-DS1-PEHA	eigene Synthese
Polystyrol	PEHA	8000	PS-DS2-PEHA	eigene Synthese
Polyisopren	COOH	8000	PI-8000-COOH	Herstellung im AK

Tabelle 4.3: Liste der verwendeten Nanopartikel, die von Sascha Ehler im Arbeitskreis Förster synthetisiert wurden

Nanopartikel	DLS Ø[nm]	TEM Ø[nm]
CdSe 9-4	8.91±0.06	3.42±0.13
CdSe 10-4	33.1±0.55	3.02±0.21
CdSe 11-4	7.02±0.08	3.21±0.15
ZnO 17-5	-	4.07±0.32
ZnO 25-5	15.97±0.30	2.66±0.19
ZnO 32-5	8.33± 0.08	4.55±0.26
PbS 3-6	9.26± 0.23	-
PbS 8-6	-	3.40±0.99

4.2 Experimentelle Durchführung

4.2.1 Synthesen der Liganden des Ligandenaustausches

PS-OH/COOH

Das Polystyrol wurde über eine lebende anionische Polymerisation synthetisiert. Die Synthese erfolgte unter Argon als Inertgas und unter Hochvakuum Technik. Die Polymerisation wurde mittels sec-Buthyllithium gestartet, dabei wurden in einer Standardsynthese 25mL Styrol und 6mL sec-BuLi (1.4M in Cyclohexan) verwendet. Die Reaktion erfolgte bei -70°C. Die Carbonsäure Funktion wurde eingeführt, indem das Polymer auf Trockeneis gegeben wurde und die Reaktion über Nacht gerührt wurde. Zum Erhalten einer Alkoholfunktion wurde Etylenoxid zum Abbrechen der Polymerisation verwendet. Die Reaktion wurde für 12 Stunden weiter gerührt und mit entgaster Essigsäure abgebrochen. Das Polymer wurde dann in kaltem Methanol gefällt und unter Vakuum getrocknet.

PS-PEHA

Das PS-OH wurde als Vorstufe zur Herstellung der Liganden PS-PEHA verwendet. Für die Synthese wurden 5g des PS-DS2-OH (2500g/mol, 2.31mmol) in CHCl_3 gelöst und mit Hilfe eines Perfusors 1,1'-Carbonyldiimidazol (CDI) (6g, 32.0mmol) in amylenstabilisierten CHCl_3 langsam zugetropft. Die Reaktion wurde dabei im Eisbad gekühlt und nach vollständiger Zugabe weiter über Nacht gerührt.

Nach dieser Aktivierung wurde das Polymer zweimal mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Im nächsten Schritt wurde das Polymer erneut in CHCl_3 gelöst und langsam zu dem PEHA (48mmol) getropft. Die Reaktion wurde dabei gekühlt. Das Polymer wurde durch zweifaches Fällern aus kaltem Ethanol gereinigt und unter Va-

kuum getrocknet.

4.2.2 Poly-3-hexylthiophen Synthesen

P3HT-Precursor

Das P3HT wurde synthetisiert nach einer Synthesevorschrift, entwickelt von Lohwasser & Thelakkat. [11] Die Synthese wurde unter Schlenk Bedingungen mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. In einer typischen Synthese wurden 1mL 2,5-Dibromo-3-hexylthiophen (4.46mmol) und 8.92mL LiCl-Lösung (0.5M, 4.46mmol), die jeweils frisch hergestellt wurde, in einem 100mL Schlenk Kolben vorgelegt. Hierzu wurden 4.46mL tert-Butylmagnesium Chlorid gegeben, dass Ganze wurde in 35mL getrocknetem THF gelöst. Die Reaktion wurde für 6 h gerührt. Mit Zugabe des Katalysators Ni(dppp)Cl₂ (90mg, 0.116mmol) wurde daraufhin die Polymerisation gestartet. Die Polymerisation wurde nach 20 min mit 5mL HCl (6M) beendet und das Polymer in Methanol gefällt. Die Aufreinigung erfolgte mittels einer Soxhlet Extraktion mit Methanol und Chloroform. Das Produkt wurde aus der Chloroformphase zurückgewonnen und unter Vakuum getrocknet.

LiCl-Lösung Die 0.5M LiCl-Lösung wurde nach einer Vorschrift von Knochel et. al [92] hergestellt. Hierfür wurden 1.31g LiCl (30.9mmol) in einem Schlenk Kolben für 4h bei 145°C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurden 62mL getrocknetes THF hinzugegeben und für 12h gerührt. Die Lösung wurde kurzfristig verwendet und unter Stickstoff gelagert.

Titration der organometallischen Komponenten Sowohl das Isopropylmagnesium Chlorid wie auch tert-Butylmagnesium Chlorid wurden jeweils vor Verwendung nach einer Methode von Knochel [93] titriert um die genaue Konzentration zu bestimmen. Hierfür wurden 254mg I₂ (1mmol) in 5 mL LiCl-Lösung (0.5M) gelöst und auf 0°C gekühlt. Die organometallische Komponente wurde tropfenwei-

se zugegeben und dabei stark gerührt, bis es zu einer Entfärbung der Lösung kam. Aus diesem Verbrauch konnte, bei der Annahme einer äquimolaren Umsetzung, die Konzentration berechnet werden.

P3HT-COOH

P3HT-COOH wurde nach einer Synthesevorschrift von Lohwasser & Thelakkat etabliert.[94] Hierfür wurden 0.093mmol P3HT in 80 mL getrocknetem THF gelöst und dreimal entgast. Es wurden 7.00mL iso-Propylmagnesium (2M, 14mmol) hinzugegeben und die Reaktion für 12h gerührt. Darauffolgend wurde für 2h bei 0°C CO₂ Gas (1l/min) durch die Lösung geführt. Nachfolgend wurde die Lösung für eine weitere Stunde gerührt und mit 5mL HCl(5M) beendet. Überschüssiges CO₂ wurde unter Vakuum entfernt und das Polymer in Methanol gefällt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Soxhlet Extraktion in Methanol und Chloroform. Das Polymer wurde aus der Chloroform Phase zurückgewonnen und unter Vakuum getrocknet.

P3HT-Allyl

Das P3HT-Allyl wurde im ersten Schritt entsprechend der Vorschrift des P3HT-Precursor durchgeführt. (siehe 4.2.2) Die Synthese wurde unter Schlenk Bedingungen durchgeführt. 1.96mL 2,5-Dibromo-3-hexylthiophen (9.14mmol) und 19mL LiCl-Lösung (0.5M, 9.14mmol) wurden in wenig trockenem THF verdünnt. Hierzu wurden 11mL einer tert-Butylmagnesium Chlorid Lösung (1M, 9.14mmol) gegeben. Nach 6 Stunden wurden 196mg des Katalysator Ni(dppp)Cl₂ (0.362mmol) zugegeben. Nach 40 Minuten Rühren wurden 1.2mL Vinylmagnesium Bromid (1M, 1.2mmol) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Das Polymer wurde in Methanol gefällt und mit Methanol und Hexan in einer Soxhlet gereinigt und in Chloroform extrahiert.

P3HT-NH₂

Die Reaktion wurde unter Schlenk Bedingungen durchgeführt. 405mg P3HT-Allyl wurden in 60mL trockenem THF gelöst und 0.5mL 9-BBN (0.5M, 0.25mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde auf 0°C gekühlt. Es wurden 0.1mL einer 1M NH₃ Lösung in Wasser zugegeben und 30 Minuten gerührt. 0.15mL NaOCl (0.78M, 0.12mmol) wurden zugegeben und die Reaktion über mehrere Tage gerührt. Die Reaktion wurde für 3 Stunden auf 40°C erhitzt und nach dem Abkühlen 2mL 10%ige HCl zugegeben. Das Polymer wurde in einem Methanol/Wasser Gemisch gefällt, mit Methanol in einer Soxhlett Apparatur gereinigt und in Chloroform extrahiert.

P3HT-OH

Die Reaktion wurde unter Schlenk Bedingungen durchgeführt. 874mg P3HT-Allyl wurden in 60mL trockenem THF gelöst und 1.2 mL 9-BBN (0.5M, 0.42mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde auf 40°C erwärmt und 24h gerührt. Daraufhin wurden 0.7mL einer 6M NaOH zugegeben und 15 Minuten gerührt. Nachdem die Reaktion auf RT abgekühlt war, wurden 0.7mL einer wässrigen 33%igen H₂O₂ Lösung zugegeben. Die Reaktion wurde erneut für 24h bei 40°C gerührt. Das Polymer wurde in einem Methanol/Wasser Gemisch gefällt, mit Methanol in einer Soxhlett Apparatur gereinigt und in Chloroform extrahiert.

4.2.3 Ligandenaustausch

Alle Ligandenaustausch Versuche wurden unabhängig von Nanopartikeln und Polymerligand nach dem im Arbeitskreis Förster entwickelten System hergestellt. Ein großer Überschuss des Polymers wurde gemeinsam mit den stabilisierten Nanopartikeln in einem passenden Lösungsmittel gelöst und über Nacht stehen gelassen. Daraufhin wurden Polymer und Nanopartikel gemeinsam in passendem Fäl-

lungsmittel quantitativ gefällt und zentrifugiert. Dieses wurde zweimal wiederholt. Es folgte mindestens zweimal eine selektive Fällung, wobei überschüssiges freies Polymer abgetrennt werden sollte.

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Herstellung der Monolagen

Im Verlauf der Arbeit wurden viele Parameter bei der Monolagen Herstellung variiert. Hier soll eine allgemeingültige Vorschrift dargestellt werden. Es wird eine Wasserphase vorgelegt, in welche ein hydrophiles Glassubstrat in einem 45° Winkel eingetaucht ist. Über dieses Glassubstrat wird die Nanopartikellösung an die Luft-Wasser Grenzfläche gebracht. Die Nanopartikel sind dabei in THF gelöst, ihre Konzentration wurde im Verlauf der Arbeit zwischen 7-23 mg/mL variiert. Auf der Wasseroberfläche spreitet ein dünner Film der verwendeten Nanopartikel, der dann mit Hilfe eines Substrates aufgenommen werden konnte. Um die Filmbildung zu unterstützen, wurde in die Wasserphase Tensid SDS (2mM) hinzugefügt. Hierbei wurde die Menge der Zugabe im Verlauf variiert.

Als Substrat wurden Silizium-Substrate wie auch Adhäsions-Objektträger HistoBond+ der Firma Marienfeld verwendet. Die Substrate wurden vor der Verwendung zweimal in einer 2 wt% Hellmanex Lösung (Hellma GmbH, Müllheim, Deutschland) gereinigt und mit MilliQ-Wasser mehrfach gespült.

Eine Zusammenfassung aller hergestellten Proben findet sich im Anhang dieser Arbeit.

4.3.2 Herstellung der Triblockcopolymer Nanokomposite

Die zur Herstellung der Komposite verwendeten Triblockcopolymere sind in Tabelle 4.1 gezeigt. Die Polymere wurden in THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden mit dem jeweilig erwünschten Liganden beschichtete Nanopartikel gegeben. In den meisten Fällen wurden diese zu einem Anteil von 5 wt% zugegeben. In einigen Fällen wurde zu dieser Mischung Homopolymer gegeben. Nachdem alle Bestandteile gelöst waren, wurde das Lösungsmittel vollständig unter Vakuum

entfernt. Im Anschluss wurde eine zumeist 40 wt% Lösung mit Toluol oder einem Lösungsmittelgemisch hergestellt. Diese Nanokomposite Lösung wurde im ersten Schritt über 2 h im Ultraschallbad belassen und danach bis zur weiteren Verwendung geschüttelt. Die Proben wurden auf einer Kaptonfolie ausgestrichen und langsam bei 60°C im Lösungsmitteldampf getrocknet. Nach dem Trocknungsprozess wurden die Proben bei 140°C im Vakuum behandelt.

Tabelle 4.4: Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle zu Verwendung in den Blockcopolymer Nanokompositen

Nanopartikel	Homopolymer	DLS
		Ø[nm]
ZnO 25-5	PS-DS2-PEHA	21.04
ZnO 25-5	PS-DS1-PEHA	28.21
ZnO 25-5	PI-8000-COOH	50.75
ZnO 25-5	PS-DS1+PI-8000	26.20
CdSe 11-4	PS-DS1-PEHA	7.53

4.4 Angewandte Charakterisierungsmethoden

TEM

Die Transmissionselektronenmikroskop Aufnahmen wurden mit einem *Zeiss EM922 Omega* TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte bei flüssigen Proben mittels Auftropfen auf ein Kohle beschichtetes Kupfernetzchen (400 mesh size, Plano GmbH), bei festen Proben mittels Dünnschnitt Präparation. Teilweise wurden die Proben mittels Osmium gestained. Hierfür wurden die Netzchen gemeinsam mit einem Osmium Kristall für 60 Sekunden unter Vakuum gehalten.

Kryo-Ultramikrotom

Um die hergestellten Nanokomposit Filme im Elektronen Mikroskop untersuchen zu können mussten ultradünne Schnitte gemacht werden, um sie dann auf ein Kupfernetzchen zu transferieren. Da die Filme elastisch waren mussten sie im gefrorenen Zustand bei -120°C verarbeitet werden. Zur Kühlung der Systeme wurde ein Leica EM UC7 Ultramikrotom mit einem Leica EM FC7 Modul, der Firma Leica Microsystems verwendet. Die Kühlung erfolgte durch flüssigen Stickstoff und Probenhalter und Messer konnten unabhängig voneinander temperiert werden. Als Messer wurde ein Diamantmesser der Firma Diatome mit einem Schnittwinkel von 35° und einem Trog für nasses Gefrierschneiden verwendet.

AFM

Alle rasterkraftmikroskopie Aufnahmen wurden an der Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde ein Dimension 3100 AFM, ausgestattet mit einer NanoScopeIV SPM Steuerung der Firma Bruker AXS, verwendet. Die Messungen wurden im Tapping Mode durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit variierte, abhängig von

der Scangröße, zwischen 0.5 und 1 Hz. Die Bilder wurden mit Hilfe der Nanoscope Analysis Software v1.40 analysiert. Hierbei sollte das Höhenprofil der Nanopartikel Dünnschichten untersucht werden.

Röntgenstreuung

Alle SAXS Daten wurden an einem Kleinwinkel-Röntgenstreuung System 'Double Ganesha Air' (SAXSLAB, Denmark) gemessen. Die Röntgenquelle ist eine rotierende Anode (Kupfer, MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japan), die einen Mikrofokusstrahl mit $\lambda=0.154$ nm ermöglicht. Als Detektor wurde ein PILATUS 300K (Dectris) verwendet. Die Detektor position konnte variiert werden, wodurch ein Röntgenvektor Bereich von 0.026 - 2 nm^{-1} abgedeckt werden kann. Die Proben werden in mehreren Detektorabständen vermessen und die normalisierten Kurven kombiniert. Nach Abzug der Hintergrundmessung konnte die erhaltene Kurve mittels der Scatter Software analysiert werden.

DLS

Partikelgrößen und deren Verteilung wurden mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Hierbei wurde der Zetasizer Nano ZS von Malvern benutzt. Verwendet wurde ein He-Ne Laser ($\lambda= 633\text{nm}$, $P= 4\text{mW}$) und ein Streuwinkel von 173° . Die Messungen wurden bei 25°C in einer Quarzglasküvette durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels der Zetasizer Software Version 6.12.

NMR-Spektroskopie

Es wurden $300\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ mittels eines Bruker Avance 300 Spektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei 25°C in CDCl_3 mit TMS als Standard. Die Auswertung erfolgte mit der MestRe-C Software.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Selbstorganisation von PS-PI-PS und PS-PI Blockcopolymeren wurde genutzt, um eine kontrollierte räumliche Verteilung von Nanopartikel zu erreichen. Die verwendeten Blockcopolymere bilden hexagonale Packungen von Zylindermizellen. Die Blockcopolymere wurden auch zur Herstellung von Polymerblends sowohl mit Polystyrol als auch mit Polyisopren untersucht. Die verwendeten Nanopartikel waren jeweils mit Polystyrol oder Polyisopren beschichtet. Diese Beschichtung wurde über einen Ligandenaustausch erreicht. Die polymerbeschichteten Nanopartikel konnte dadurch gezielt in die Polystyrol oder Polyisopren Matrix eingeführt werden. Die Analyse der Struktur der Blockcopolymerblends und Composite erfolgte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Transmissions Elektronenmikroskopie (TEM). In der Analytik wurde sowohl die Morphologie als auch die Lage der Nanopartikel im Blend untersucht.

Eine wichtiges Thema in dieser Arbeit war die Existenz eines Größenausschlusseffektes, der beobachtet und analysiert werden konnte. Die Zylindermorphologien der unterschiedlichen Blockcopolymer zeigten Zylinderdurchmesser von 12,7 nm- 26,7 nm. Mit diesen Systemen konnte untersucht werden, welcher Durchmesser notwendig ist, damit dieser Effekt keinen Einfluss mehr hat. In dieser Arbeit wurde sowohl mit den reinen Blockcopolymer Kompositen untersucht, als auch Blends unterschiedliche Mengen an Homopolymer. Das Homopolymer sollte die jeweilige Matrix aufweichen, um so den Größenausschluss zu umgehen.

Stellte sich heraus, dass die Nanopartikel nicht in den Zylindern lokalisiert waren, wurden unterschiedliche Varianten der Nachbearbeitung untersucht. Es war dabei das Ziel, die Nanopartikel über äußere Einflüsse in die sterisch ungünstigeren Zylinder zu zwingen. Die Zylinderstruktur wurde durch Lösungsmitteldampf oder Tempe-

raturen über ihrem Glasspunkt aufgeweicht, wodurch sich die Mobilität der Nanopartikel in dem System erhöht. Dadurch konnte der Größenausschlusseffekt teilweise umgangen und das Ergebnis verbessert werden. Sobald die Domänen eine Mindestgröße überschritten haben, konnten erfolgreich Nanopartikel eingeführt werden. Hierbei konnte eine hohe Beladung erreicht werden.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde im zweiten Teil der Arbeit das elektrisch leitfähige Polymer Poly-3-Hexylthiophen synthetisiert und bezüglich der Einbindung von Nanopartikeln untersucht. Die hergestellten P3HTs waren hoch regioselektiv und kristallin. Sie wurden im nächsten Schritt endfunktionalisiert, um als Liganden für Halbleiternanopartikel zu fungieren. Nanopartikel haben nach der Synthese meistens eine isolierende Ligandenschicht, die ihre Verwendung in Hybridsolarzellen stark beeinflusst. Ein Ligandenaustausch mit dem P3HT sollte durchgeführt werden, um so ihre Verwendbarkeit deutlich zu verbessern.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die hergestellten Poly-3-Hexylthiophene und die verwendeten Nanopartikel nach einer Methode von Retsch et al. verfilmt.[83] Die Methode wurde für Polymer-

latex-Partikel entwickelt und erzeugt durch eine Floating Technik ultradünne hoch orientierte Schichten. In dieser Arbeit konnte die Floating-Methode sehr erfolgreich sowohl für Polymere als auch für unterschiedliche Nanopartikel adaptiert werden. Es wurden dabei Monolagen und Multilagen hergestellt. Durch unterschiedliche Additive konnte die Schichtqualität und -dicke stark beeinflusst werden. Die Untersuchungen der Dünnschichten erfolgte mittels Rasterkraft Mikroskopie. Es wurden erste Aufbauten einer Zweischichtsolarzelle hergestellt und erste Strom-Spannungs-Verlauf Kurven aufgenommen.

Die nächsten Schritte in zukünftigen Arbeiten könnten darin bestehen, unterschiedliche Nanopartikel in mehreren Phasen der Blockcopolymeren einzuführen. Damit kann der Einfluss unterschiedlicher

Nanopartikel auf das System überprüft werden und es eröffnen sich neue Forschungsfelder.

Daneben sollten die Befüllungsgrade mit Nanopartikeln weiter erhöht werden. Dadurch sollte es möglich sein, den Einfluss der Komensurabilität auf die gebildeten Übergitter zu untersuchen. Es ist sehr interessant, mögliche Übergitter der Nanopartikel innerhalb der Blockcopolymere zu beobachten.

Für eine erfolgreiche Anwendung des Systems muss die Orientierung der Zylinder oder ähnlicher Morphologien verbessert werden. Dabei kann z.B. das Roll-Casting als

Präparationsverfahren eingeführt werden.[95]

Die Zweischichtsolarzelle sollte zur Verbesserung der Effizienz weiter optimiert werden. Dazu müssen die isolierenden Liganden der Nanopartikel vollständig entfernt werden, um so einen verbesserten Ladungstransport zu erreichen.

6 Anhang

6.1 Übersicht der hergestellten Polymerfilme

In der Tabelle 6.1 sind die verwendeten Nanopartikel mit ihrer jeweiligen Polymerhülle gezeigt, die zur Herstellung der Blockcopolymer Filme verwendet wurden.

Tabelle 6.1: Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle

Nanopartikel	Homopolymer	DLS Ø[nm]	Bezeichnung
ZnO 25-5	PS-DS2- PEHA	21.04	N1
ZnO 25-5	PS-DS1- PEHA	28.21	N2
ZnO 25-5	PI-8000- COOH	50.75	N3
ZnO 25-5	PS-DS1+PI- 8000	26.20	N4
CdSe 11-4	PS-DS2- PEHA	7.53	N5

Die hergestellten Filme sind in den Tabellen 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 gezeigt. In Tabelle 6.2 sind die Polymere SIS 14 und SIS 22 dargestellt, jeweils mit ZnO 25-5 Nanopartikeln, die mit PS oder PI beschichtet sind. Das Blockcopolymer wurde jeweils mit 40 wt% eingesetzt. Das Polymer wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Dodecan in einem Verhältnis von 70:30 eingesetzt. Die Präparati-

on erfolgte wie im Experimentalteil dieser Arbeit beschrieben. Die Blockcopolymere wurden jeweils mit unterschiedlichen Mengen Homopolymer versetzt und mit 5 wt% der jeweiligen Nanopartikel. Als Referenz wurden Proben ohne Nanopartikel hergestellt. Die zugehörigen Nanopartikel sind in Tabelle 6.1 dargestellt und mit N1-N5 nummeriert.

Tabelle 6.2: Hergestellte Triblockcopolymerfilme mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Homopolymer und variierenden Liganden auf den Nanopartikeln.

Polymer	hPolymer	hPolymer	Nano-	Struktur	Domäne
40wt%		wt%	partikel		nm ⁻¹
SIS14	-	-	-	HexCyl	36.5
SIS14	-	-	N1	HexCyl	36.5
SIS14	PS-I	10	N1	HexCyl	41
SIS14	PS-I	10	-	HexCyl	41.5
SIS14	PS-I	20	N1	HexCyl	43
SIS14	PS-I	20	-	HexCyl	42
SIS14	-	-	N3	HexCyl	36.5
SIS14	PI-8	10	N3	HexCyl	37.5
SIS14	PI-8	10		HexCyl	34
SIS14	PI-8	20	N3	HexCyl	34
SIS14	PI-8	20		HexCyl	34
SIS22	-	-	-	HexCyl	40.7
SIS22	-	-	N1	HexCyl	42
SIS22	PS-I	10	N1	HexCyl	54
SIS22	PS-I	10	-	HexCyl	49
SIS22	PS-I	20	N1	HexCyl	59.8
SIS22	PS-I	20	-	HexCyl	57
SIS22	-	-	N2	HexCyl	43.3
SIS22	PI-8	10	N2	HexCyl	41
SIS22	PI-8	10	-	HexCyl	42
SIS22	PI-8	20	N2	HexCyl	42
SIS22	PI-8	20		HexCyl	42

In Tabelle 6.3 sind die Proben des Polymers SIS17 dargestellt. Hierbei wurde sowohl die Menge des Homopolymers variiert als auch das zugegebene Homopolymere. Des weiteren wurden die verwendeten Nanopartikel bzw. Liganden variiert. Die angegebenen Domänengrößen wurden über eine SAXS-Messung und -Analyse mit Hilfe der Scatter Software erhalten.

Tabelle 6.3: Hergestellte Triblockcopolymerfilme des Polymers SIS17 mit variierendem Gewichtsanteil der Homopolymere und variierenden Liganden auf den Nanopartikeln.

Polymer	hPolymer	hPolymer	Nano-	Struktur	Domäne
40wt%		wt%	partikel		nm ⁻¹
SIS17	-	-	-	HexCyl	34.7
SIS17	-	-	N1	HexCyl	35
SIS17	PS-I	10	N1	HexCyl	42
SIS17	PS-I	10	-	HexCyl	40.7
SIS17	PS-I	20	N1	HexCyl	43.3
SIS17	PS-I	20	-	HexCyl	42.5
SIS17	PS-I	30	N1	HexCyl	44.7
SIS17	PS-I	30	-	HexCyl	42.8
SIS17	PS 6	10	N1	HexCyl	39
SIS17	PS 6	10	-	HexCyl	40.7
SIS17	PS 6	20	N1	HexCyl	44.6
SIS17	PS 6	20	-	HexCyl	49.3
SIS17	-	-	N2	HexCyl	34.5
SIS17	PS-I	10	N2	HexCyl	38
SIS17	PS-I	20	N2	HexCyl	40.7
SIS17	-	-	N5	HexCyl	34.7
SIS17	PS-I	5	N5	HexCyl	38

SIS17	PS-I	10	N5	HexCyl	39.2
SIS17	PS-I	20	N5	HexCyl	40.7
SIS17	-	-	N3	HexCyl	35
SIS17	PI-8	5	N3	HexCyl	37
SIS17	PI-8	5	-	HexCyl	35.5
SIS17	PI-8	10	N3	HexCyl	35.5
SIS17	PI-8	10	-	HexCyl	32.9
SIS17	PI-8	20	N3	BCC	40.5
SIS17	PI-8	20	-	BCC	40
SIS17	PI-8	10	N3	FCC	57
10wt%					

In Tabelle 6.4 sind Triblockcopolymer Filme gezeigt, bei denen gemischt beschichtete Nanopartikel verwendet wurden. Die Nanopartikel hatten hierbei sowohl Polysyrol als auch Polyisopren Liganden. Es wurden Polystyrol und Polyisopren als Homopolymer zugegeben. Die Domänenengröße wurde mittels SAXS Messungen ermittelt.

Tabelle 6.4: Hergestellte Triblockcopolymer Filme mit gemischt beschichteten Nanopartikeln und variierenden Gewichtsanteil an Nanopartikeln.

Polymer	hPolymer	hPolymer	Nano-	Struktur	Domäne
40wt%		wt%	partikel		nm ⁻¹
SIS22	-	-	N4	HexCyl	41
SIS22	PS-I	10	N4	HexCyl	48
SIS22	PS-I	20	N4	HexCyl	53
SIS22	PI-8	10	N4	HexCyl	42
SIS22	PI-8	20	N4	HexCyl	42
SIS22	PS-I & PI-8	je 10	N4	HexCyl	48
SIS17	-	-	N4	HexCyl	35
SIS17	PS-I	10	N4	HexCyl	41.5
SIS17	PS-I	20	N4	HexCyl	44
SIS17	PS-I & PI-8	je 10	N4	HexCyl	36.5

In Tabelle 6.5 sind die hergestellten Filme des Diblockcopolymer gezeigt. Hierbei wurden unterschiedliche Mengen an Homopolymer zugegeben und die Liganden der Nanopartikel variiert. Die Domänengröße konnte nicht mittels SAXS Messungen bestimmt werden, da die Domänen zu groß waren und der q-Bereich nicht abgebildet werden konnte.

Tabelle 6.5: Hergestellte Diblockcopolymer Filme mit variierendem Anteil an Homopolymer und unterschiedlich beschichteten Nanopartikeln.

Polymer	hPolymer	hPolymer	Nano-
40 wt%		wt%	partikel
PS-b-PI	-	-	N1
PS-b-PI	PS-I	10	N1
PS-b-PI	PS-I	10	-
PS-b-PI	PS-I	20	N1
PS-b-PI	PS-I	20	-
PS-b-PI	-	-	N3
PS-b-PI	PI-8	10	N3
PS-b-PI	PI-8	10	-
PS-b-PI	PI-8	20	N3
PS-b-PI	PI-8	20	-

6.2 Übersicht der Monolagen Proben

In Tabelle 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10 sind die Proben zur Herstellung der Monolagen nach der Methode von Retsch et al. dargestellt. Hierbei wurden unterschiedliche CdSe Nanopartikel verwendet. Variationen erfolgten in der Konzentration der Nanopartikeldispersion und ihrer Zugabemenge. Des weiteren wurde die wässrige Vorlage in ihrer Zusammensetzung variiert, wobei sowohl Versuche mit SDS als auch mit Aceton durchgeführt wurden.

Tabelle 6.6: CdSe 10-4 in zwei unterschiedlichen Konzentrationen bei gleichbleibender Zugabemenge und Konzentration der Vorlage, die mit SDS hergestellt wurde

Versuch	Konzentration	Menge	H ₂ O:SDS	Nanopartikel
			[2mM]	
CdSe01	10 mg/mL	10 uL	100:25	CdSe 10-4
CdSe02	5 mg/mL	10 uL	100:25	CdSe 10-4

Tabelle 6.7: CdSe 11-4 in zwei unterschiedlichen Konzentrationen bei Variation der Zugabemenge und Konzentration der Vorlage, die mit SDS hergestellt wurde

Versuch	Konzentration	Menge	H ₂ O:SDS	Nanopartikel
			[2mM]	
CdSe03	7 mg/mL	10 uL	150:45	CdSe 11-4
CdSe04	7 mg/mL	10 uL	150:30	CdSe 11-4
CdSe05	7 mg/mL	20 uL	150:30	CdSe 11-4
CdSe06	7 mg/mL	30 uL	150:30	CdSe 11-4
CdSe07	13 mg/mL	10 uL	150:30	CdSe 11-4
CdSe08	13 mg/mL	20 uL	150:30	CdSe 11-4
CdSe09	13 mg/mL	30 uL	150:30	CdSe 11-4

Tabelle 6.8: CdSe 9-4 in unterschiedlichen Konzentrationen bei gleichbleibender Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch

Versuch	Konzentration	H ₂ O:Aceton	Nanopartikel
CdSe10	54.9 mg/mL	80:20	CdSe 9-4
CdSe11	36.6 mg/mL	80:20	CdSe 9-4
CdSe12	27.5 mg/mL	80:20	CdSe 9-4
CdSe13	21.9 mg/mL	80:20	CdSe 9-4
CdSe14	18.3 mg/mL	80:20	CdSe 9-4

Tabelle 6.9: CdSe 9-4 mit gleichbleibender Konzentration bei konstanter Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch

Versuch	Konzentration H_2O :Aceton	Nanopartikel	
CdSe15	21.9 mg/mL	50:50	CdSe 9-4
CdSe16	21.9 mg/mL	55:45	CdSe 9-4
CdSe17	21.9 mg/mL	60:40	CdSe 9-4
CdSe18	21.9 mg/mL	65:35	CdSe 9-4
CdSe19	21.9 mg/mL	70:30	CdSe 9-4
CdSe20	21.9 mg/mL	75:25	CdSe 9-4

Tabelle 6.10: CdSe 9-4 mit gleichbleibender Konzentratione bei konstanter Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch mit unterschiedlicher Zugabe von SDS als Tensid

Versuch	Konzentration mg/mL	H ₂ O:Aceton 80:20	SDS- Zugabe [2mM]	Nanopartikel
CdSe21	21.9 mg/mL	80:20	0 mL	CdSe 9-4
CdSe22	21.9 mg/mL	80:20	2 mL	CdSe 9-4
CdSe23	21.9 mg/mL	80:20	3 mL	CdSe 9-4
CdSe24	21.9 mg/mL	80:20	4 mL	CdSe 9-4
CdSe25	21.9 mg/mL	80:20	5 mL	CdSe 9-4
CdSe26	21.9 mg/mL	80:20	10 mL	CdSe 9-4
CdSe27	21.9 mg/mL	80:20	20 mL	CdSe 9-4
CdSe28	21.9 mg/mL	80:20	30 mL	CdSe 9-4

In den Tabellen 6.11, 6.12, 6.13 und 6.14 sind die verwendeten Proben der ZnO Nanopartikel gezeigt. Dabei wurde die Konzentration der ZnO-Dispersion variiert so wie die Zugabemenge der Dispersion zu der wässrigen Vorlage. Daneben wurde auch die wässrige Dispersion in der Zugabemenge des SDS variiert. Verwendet wurden die Nanopartikel ZnO 17-5 und ZnO 32-5. Alle hergestellten Monolagen

wurden in ihrer Nachbehandlung variiert.

Tabelle 6.11: Variationen der Konzentration der Nanopartikel ZnO 29-5 bei konstanter Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase mit 2mM SDS.

Versuch	Konzentration	Menge	H ₂ O:SDS [2mM]	Nanopartikel
ZnO01	38.4 mg/mL	5 uL	100:20	ZnO 29-5
ZnO02	3.5 mg/mL	5 uL	100:20	ZnO 29-5
ZnO03	15 mg/mL	5 uL	100:20	ZnO 25-5
ZnO04	3 mg/mL	5 uL	100:20	ZnO 25-5

Tabelle 6.12: ZnO 32-5 mit gleichbleibender Konzentration bei Variation der Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase mit 2mM SDS.

Versuch	Konzentration	Menge	H ₂ O:SDS [2mM]	Nanopartikel
ZnO05	15 mg/mL	10 uL	150:30	ZnO 32-5
ZnO06	15 mg/mL	15 uL	150:30	ZnO 32-5
ZnO07	15 mg/mL	20 uL	150:30	ZnO 32-5
ZnO08	15 mg/mL	30 uL	150:30	ZnO 32-5

Tabelle 6.13: ZnO 17-5 mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit gleichbleibender Zugabemenge und Variation der wässrigen Phase.

Versuch	Konzentration	H ₂ O:SDS [2mM]	Nanopartikel
ZnO09	7 mg/mL	150:15	ZnO 17-5
ZnO10	7 mg/mL	150:30	ZnO 17-5
ZnO11	7 mg/mL	150:45	ZnO 17-5
ZnO12	47 mg/mL	100:0	ZnO 17-5
ZnO13	47 mg/mL	100:30	ZnO 17-5
ZnO14	47 mg/mL	100:10	ZnO 17-5
ZnO15	47 mg/mL	100:15	ZnO 17-5
ZnO16	47 mg/mL	100:25	ZnO 17-5
ZnO17	47 mg/mL	100:35	ZnO 17-5

Tabelle 6.14: ZnO 17-5 mit unterschiedlicher Konzentration mit gleichbleibender Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase.

Versuch	Konzentration	H ₂ O:SDS [1mM]	Nanopartikel
ZnO18	47 mg/mL	100:35	ZnO 17-5
ZnO19	23.5 mg/mL	100:35	ZnO 17-5
ZnO20	15.6 mg/mL	100:35	ZnO 17-5
ZnO21	11.8 mg/mL	100:35	ZnO 17-5
ZnO22	9.4 mg/mL	100:35	ZnO 17-5
ZnO23	7.8 mg/mL	100:35	ZnO 17-5

In der Tabelle 6.15 sind die Proben aufgeführt, die zur Herstellung der PbS Nanopartikel Monolagen verwendet wurden. In dieses Proben wurde die Konzentration der Nanopartikel Dispersion variiert sowie die Zugabemenge der Dispersion. Die wässrige Vorlage wurde jeweils mit unterschiedlichen Mengen 1 mM SDS versetzt.

Tabelle 6.15: PbS 3-6 mit unterschiedlicher Konzentration und unterschiedlicher Zugabemenge. Des weiteren gab es auch eine Variation der Konzentration der wässrigen Phase.

Versuch	Konzentration	Menge	H ₂ O:SDS	Nanopartikel
			[2mM]	
PbS01	32 mg/mL	10 uL	100:30	PbS 3-6
PbS02	2.91 mg/mL	20 uL	100:30	PbS 3-6
PbS03	23 mg/mL	10 uL	150:30	PbS 8-6
PbS04	7 mg/mL	15 uL	150:30	PbS 8-6

6.3 P3HT

In der Tabelle 6.16 sind die in dieser Arbeit synthetisierten Poly-3-Hexylthiophene gezeigt. Die Polymere wurden jeweils mittels GPC oder Maldi-TOF MS analysiert sowie NMR Messungen durchgeführt.

Tabelle 6.16: Liste der synthetisierten P3HT Polymere.

Polymer	GPC			Maldi-TOF		
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
P3HT-8	3455	10470.2	3.03			
P3HT-9	1373.4	19114.7	13.92			
P3HT-10	2794.84	4759.77	1.70	2740	2980	1.09

P3HT- 10- COOH	2092.47	4152.47	1.98	2750	3080	1.12
P3HT- 11	5708.82	12006	2.10	2279	2642	1.16
P3HT- 12	5520.13	15090.4	2.73	2380	2880	1.21
P3HT- 13- Allyl	5352.57	6973.44	1.30	3699	3900	1.05
P3HT- 13- NH2	15556.9	16636.6	1.07			
P3HT- 14-OH	11786.2	12871.3	1.09			
P3HT- 15- Allyl	4247.45	5798.24	1.37			
P3HT- 16- Allyl	16662.8	17234	1.03			
P3HT- 16-OH	9976.78	10634.3	1.07			
P3HT- 17- Allyl	-	-	-	2078	2242	1.08
P3HT- 17-OH	-	-	-	2336	2544	1.09
P3HT- 18- Allyl	14032.7	14788.2	1.05	2100	2352	1.12
P3HT- 18-OH	14274.4	15070.2	1.06	2066	2237	1.08

6.4 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BCC	Kubisch raumzentriertes Gitter
CdSe	Cadmiumselenid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
FCC	Kubisch flächenzentriertes Gitter
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	Grignard Metathesis Method
HEXCYL	hexagonal gepackte Zylinder
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital
ITO	Indiumzinnoxid
LB	Leitungsband
LUMO	Lowest Unoccupied Molecule Orbital
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
P3HT	Poly-3-hexylthiophen
PbS	Bleisulfat
PEDOT	Poly(3,4-ethyldioxythiophen)
PEHA	Pentaethylen Hexamin
PI	Polyisopren
PS-b-PI	Polystyrol-block-Polyisopren
PT	Polythiophen

PS	Polystyrol
SAXS	Small-angle x-ray
SDS	Natriumdodecylsulfat
SIS	Polystyrol-block-Polyisopren- block-Polystyrol
SSL	Strong segregation limit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VB	Valenzband
WSL	Weak segregation limit
wt%	Gewichtsprozent
ZnO	Zinkoxid

Symbole

c	Lichtgeschwindigkeit
χ	Flory-Huggins Faktor
d	Netzebenenabstand
d_{hex}	Domänengröße der hexagonalen Struktur
d_{min}	Auflösungsgrenze
e	Elementarladung
η	Wirkungsgrad
h	Plancksches Wirkungsquantum $= 2\pi$
λ	Wellenlänge
m	Ruhemasse
m_0	Ruhemasse eines Elektrons
m_{pp}	maximum power point
ν	Wellenfrequenz

p	Impuls des Elektrons
Θ	Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebenen
Röntgenteil	
α	Anpassungsparameter
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vektor der Einheitszelle
$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$	reziproke Vektoren der Einheitszelle
d	Netzebenenabstand
d_{hkl}	Netzebenenabstand
δ	Reflexbreite
δ_q	radiale Reflexbreite
δ_Ψ	azimutale Reflexbreite
$E(\vec{q})$	Streuamplitude
$F(q)$	Korrelationsfunktion
\vec{g}_{hkl}	reziproker Gittervektor
$\gamma(\vec{r})$	Faltungsquadrat
$h(\delta)$	Verteilungsfunktion
(hkl)	Millersche Indices
$I(\vec{q})$	Intensität
\vec{k}	Wellenvektor
$K(q)$	Normierungsfaktor
L_{hkl}	Faktor, der die Peakform und Position bestimmt
L_q	Reflexformfunktion radial
L_Ψ	Reflexformfunktion azimutal
l_l	Kohärenzlänge longitudinal

l_t	Kohärenzlänge transversal
m_{hkl}	Faktor, der die Multiplizität der Reflexe berücksichtigt
$P(q)$	Formfaktor
$p(q)$	Paarverteilungsfunktion
P_c	Querschnittsfaktor
Ψ	Azimutalwinkel
\vec{q}	Streuvektor
q, s	Betrag des Streuvektors
$\rho(\vec{q})$	Streulängendichte
$\rho(x)$	Dichteprofil
$S(q)$	Strukturfaktor
θ	Beugungswinkel
V_{EZ}	Volumen der Einheitszelle
Z	Streuzentren
\bar{Z}	Gitterfaktor

Literaturverzeichnis

- [1] S. Fischer, A. Salcher, A. Kornowski, H. Weller, and S. Foerster. Completely miscible nanocomposites. *Angewandte Chemie, International Edition*, 123:7957, 2011.
- [2] M. Rehahn. Elektrisch leitfähige kunststoffe: Der weg zu einer neuen materialklasse. *Chemie in unserer Zeit*, 37:18, 2003.
- [3] J. Roncalli. *Handbook of Conducting Polymers*, chapter Advances in the Molecular Design of Functional Conjugated Polymers. Marcel Dekker Inc., 1998.
- [4] O.F. Pascui, R. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, and K. Saalwächter. High crystallinity and nature of crystal-crystal phase transformations in regioregular poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 43:9401–9410, 2010.
- [5] R.D. McCullough. The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10:93–116, 1998.
- [6] Z. Wu, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, R.H. Lohwasser, M. Sommer, and M. Thelakkat. Temperature and molecular weight dependent hierarchical equilibrium structures in semiconducting poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*, 43:4646–4653, 2010.
- [7] K.Y. Jen, R. Oboodi, and R.L. Elsenbaumer. Processing and environmentally stable conducting polymers. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 53:79, 1985.
- [8] M. Jeffries-El, G. Sauve, and R.D. McCullough. End group functionalization of regioregular polythiophen. *Macromolecules*, 38:10346, 2005.

- [9] R. Myiakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa. Catalyst-transfer polycondensation. mechanism ni-catalyzed chain-growth polymerization leading to well-defined poly(3-hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.*, 127:17542–17547, 2005.
- [10] E.E. Sheina, J. Liu, M.C. Iovu, D.W. Laird, and R.D. McCullough. Chain growth mechanism for regioregular nickel-initiated cross-coupling polymerizations. *Macromolecules*, 37:3526–3528, 2004.
- [11] R.H. Lohwasser and M.Thekkat. Toward perfect control of end groups and polydispersity in poly- (3-hexylthiophene) via catalyst transfer polymerization. *Macromolecules*, 44:3388, 2011.
- [12] I. Osaka and R.D. McCullough. Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes. *Acc. Chem. Res.*, 41:1202, 2008.
- [13] A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa. Chain-growth polymerization for poly(3-hexylthiophene) with a defined molecular weight and a low polydispersity. *Macromolecules*, 37:1169, 2004.
- [14] M.C. Iovu, C.R. Craley, M. Jeffries-El, A.B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski, and R.D. McCullough. Conducting regioregular polythiophene block copolymer nanofibrils synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (raft) and nitroxide mediated polymerization (nmp). *Macromolecules*, 40:4733–4735, 2007.
- [15] R. N. Young, R.P. Quirk, and L.J. Fetters. Anionic polymerizations of non-polar monomers involving lithium. *Adv. Polym. Sci.*, 56:1–90, 1984.
- [16] M. Jeffries-El, G. Sauve, and R.D. McCullough. Facile synthesis of end-functionalized regioregular poly(3-hexylthiophene)s via modified metathesis reaction. *Macromolecules*, 38:10346, 2005.

- [17] Y. Lee, K.-I. Fukukawa, J. Bang, C.J. Hawker, and J.K. Kim. A high purity approach to poly(3-hexylthiophene) diblock copolymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 46:8200–8205, 2008.
- [18] R.H. Lohwasser, J. Bandara, and M. Thelakkat. Tailor-made synthesis of poly(3-alkylthiophene) with carboxylic end groups and its application as a polymer ensitizer in solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 19:4126–4130, 2009.
- [19] J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A.P. Alivisatos, and J.M.J. Fréchet. Employing end-functionalized polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:6550–6551, 2004.
- [20] J. Liu and R.D. McCullough. End group modification of regular polythiophene through postpolymerization functionalization. *Macromolecules*, 35:9882, 2002.
- [21] A. L. Briseno, T. W. Holcombe, A. I. Boukai, S. W. Shelton E. C. Garnett, J. J. M. Frechet, and P. Yang. Oligo- and polythiophene/zno hybrid nanowire solar cells. *Nano Letters*, 10:334, 2010.
- [22] F.S. Bates and G.H. Fredrickson. Block copolymer thermodynamics:theory and experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:525, 1990.
- [23] N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G.A. Floudas. *Block Copolymers*. John Wiley and Sons, Inc, 2003.
- [24] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, and M. Pitsikalis. Anionic polymerization: High vacuum techniques. *J. POLYM. SCI. PART A: POLYM. CHEM.*, 38:3211–3234, 2000.
- [25] C. Hagiopol. *CopolymCopolymer: Toward a Systematic Approach*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.

- [26] H.G. Elias. *An Introduction to Plastics, 2.Auflage*, page 31ff. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [27] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [28] K. Binder. *Physik der Polymere*, chapter 17. Mikrophasen-Separation in Block-Copolymeren: Experiment, Theorie und Computer-Simulation, pages 17.1–17.45. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
- [29] M.W. Matsen and F.S. Bates. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, 29:1091, 1996.
- [30] M.W. Matsen and F.S. Bates. Origins of complex self-assembly in block copolymers. *Macromolecules*, 29:7641, 1996.
- [31] S. Foerster and M. Antonietti. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Advanced Materials*, 10:195, 1998.
- [32] H. Paschen and C. Coenen. *Nanotechnologie; Forschung, Entwicklung, Anwendung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [33] H.-G. Rubahn. *Basics of Nanotechnology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [34] G. Cao and Y. Wang. *Nanostructures and Nanomaterials, 2nd Edition*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011.
- [35] C. Raab, M. Simke, U. Fiedeler, M. Nentwich, and A. Gazse. Herstellungsverfahren von nanopartikeln und nanomaterialien. *nano trust dossiers*, 006:1, 2008.
- [36] T. Pradeep. *Nano: The Essentials*. McGraw-Hill Publishing Companies, Inc., 2007.
- [37] A.C. Balazs, T. Emrick, and T.P. Russel. Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science*, 314:1107–1110, 2006.

- [38] S.K. Kumar and R. Krishnamoorti. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. *The Annual Review of Chemical and Biomolecular*, 1:37, 2010.
- [39] M.S. Nikolic, M. Krack, V. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Förster, and H. Weller. Maßgeschneider liganden für biokompatible nanopartikel. *Angewandte Chemie*, 118:6727–6731, 2006.
- [40] S.T. Milner. Polymer brushes. *Science*, 251:905, 1991.
- [41] K. Tsutsumi, Y. Funaki, Y. Hirokawa, and T. Hashimoto. Selective incorporation of palladium nanoparticles into microphase-separated domains of poly(2-vinylpyridine)-block-polyisoprene. *Langmuir*, 15:5200, 1999.
- [42] D.E. Fogg, L.H. Radzilowski, R. Blanski, R.R. Schrock, and E.L. Thomas. Fabrication of quantum dot/polymer composites: phosphine-functionalized block copolymers as passivating hosts for cadmium selenide nanoclusters. *Macromolecules*, 30:417, 1997.
- [43] S.E. Shaheen, D.S. Ginley, and G.E. Jabbour. Organic-based photovoltaics: Toward low-cost power generation. *MRS Bulletin*, 30:10–19, 2005.
- [44] P. Wuerfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, 2000.
- [45] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsch, and H. Keppner. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285:692, 1999.
- [46] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsch, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12:113, 2004.

- [47] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10 *Adv. Mater.*, 18:789–794, 2006.
- [48] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 2009.
- [49] K. Zweibel. *Harnessing Solar Power*. Plenum Press, 1990.
- [50] D.J. Milliron, I. Gur, and A.P. Alivisatos. Hybrid organic-nanocrystal solar cells. *MRS Bulletin*, 30:41–44, 2005.
- [51] E. Arici, N.S. Sarıci, and D. Meissner. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 3*, chapter Hybrid Solar Cells, pages 929–944. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004.
- [52] B.D. Yuhas P. Yang L.E. Greene, M. Law. ZnO-tiO₂ core-shell nanorod/p3ht solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 111:18451, 2007.
- [53] J.-L. Bredas, J.E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42:1691–1699, 2009.
- [54] C.S. Karthikeyan, K. Peter, H. Wietasch, and M. Thelakkat. High efficient solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells via control of retardation of recombination using novel donor-antenna dyes. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:432–439, 2007.
- [55] J. Seo, W.J. Kim, S.J. Kim, K.-S. Lee, A. N. Cartwright, and P.N. Prasad. Polymer nanocomposite photovoltaics utilizing CdSe nanocrystals capped with a thermally cleavable solubilizing ligand. *Appl. Phys. Lett.*, 94:133302, 2009.
- [56] I. Gur, N.A. Fromer, C.-P. Chen, A.G. Kanaras, and A.P. Alivisatos. Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals. *Nano Letters*, 7:409–414, 2007.

- [57] S. Abdul Almohsin and J.B. Cui. Graphen-enriched p3ht and porphyrin-modified zno nanowire arrays for hybrid solar cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:9433–9438, 2012.
- [58] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, and A.P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295:2425, 2002.
- [59] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, and R.A.J. Janssen. Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and zno nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 16:1112, 2006.
- [60] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, and R. J. Janssen. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. *Adv. Mater.*, 16:1009, 2004.
- [61] C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.C. Chui, K.W. Cheng, and W.K. Chan. Influence of solvent on film morphology and device performance of poly(3-hexylthiophene):tio2 nanocomposite solar cells. *Chem. Phys. Lett.*, 384:372, 2004.
- [62] S.A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P.W. Cyr, E.J.D. Klem, L. Levina, and E.H. Sargent. Solution-processed pbs quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. *Nat. Mater.*, 4:138, 2005.
- [63] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, and S. Selmic. Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 86:093 103, 2005.
- [64] C.Y. Kwong, W.C.H. Choy, A.B. Djurisic, P.C. Chui, K.W. Cheng, and W.K. Chan. Poly(3-hexylthiophene):tio2 nanocomposites for solar cell applications. *Nanotechnology*, 15:1156, 2004.
- [65] S. L. Flegler. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen- Methoden - Anwendung*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, 1995.

- [66] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers. *Polymer Microscopy, third Edition*. Springer, 2008.
- [67] D. Chescoe and P. J. Goodhew. *The operation of the transmission electron microscope*. Oxford University Press, 1984.
- [68] O. Glatter and O. Kratky. *Small-Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [69] L.A. Feigin and G.I. Svergun. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Plenum Press, New York, 1987.
- [70] P. Debye. Zerstreuung von röntgenstrahlen. *Ann. Physik*, 28:809, 1915.
- [71] O. Glatter. Data evaluation in small-angle scattering: Calculation of the radial electron density distribution by means of indirect fourier transformation. *Acta Phys. Austriaca*, 47:83, 1977.
- [72] O. Glatter. A new method for the evaluation of small-angle scattering data. *J. Appl. Cryst.*, 10:415, 1977.
- [73] O. Glatter. The interpretation of real-space information from small-angle scattering experiments. *J. Appl. Cryst.*, 12:166, 1979.
- [74] O. Glatter. Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method. *J. Appl. Cryst.*, 13:7, 1980.
- [75] O. Glatter. Evaluation of small-angle scattering data from lamellar and cylindrical particles by the indirect transformation method. *J. Appl. Cryst.*, 13:577, 1980.
- [76] W. Burchard. Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers. *Adv. Polym. Sci.*, 48:1, 1983.

- [77] C. Giovacazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, and D. Viterbo. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [78] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, and R.D. McCullough. Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-hexylthiophenes) made easy by the grim method. *Macromolecules*, 44:4324–4333, 2001.
- [79] M.C. Iovu, M. Jeffries-EL, E.E. Sheina, J.R. Cooper, and R.D. McCullough. Regioregular poly(3-alkylthiophene) conducting block copolymers. *Polymer*, 46:8582–8586, 2005.
- [80] G.W. Kabalka, K.A.R. Sastry, G.W. McCollum, and H. Yoshio-ka. A convenient synthesis of alkyl amines via the reaction of organoboranes with ammonium hydroxide. *Journal of Organic Chemistry*, 46:4296–4298, 1981.
- [81] S. Ehlert, S. Mehdizadeh Taheri, D. Pirner, M. Drechsler, H.-W. Schmidt, and S. Förster. Polymer ligand exchange to control stabilization and compatibilization of nanocrystals. *ACS Nano*, 8:6114–6122, 2014.
- [82] J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-El, J. W. Petrich, and Z. Lin. Organic/inorganic nanocomposites via directly grafting conjugated polymers onto quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:12828–12833, 2007.
- [83] M. Retsch, Z. Zhou, S. Rivera, X. S. Zhao M. Kappl, U. Jonas, and Q. Li. Fabrication of large-area, transferable colloidal monolayers utilizing self-assembly at the air/water interface. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210:230–241, 2009.
- [84] N. Vogel, L. de Viguerie, U. Jonas, and C.K. Weiss. Wafer-scale fabrication of ordered binary colloidal monolayers with adjustable stoichiometries. *Advanced Functional Materials*, 21:1–10, 2011.

- [85] T. Cassagneau, T.E. Mallouk, and J.H. Fendler. Layer-by-layer assembly of thin film zener diodes from conducting polymers and cdse nanoparticels. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:7848–7859, 1998.
- [86] S.D. Oosterhout, M.M. Wienk, S.S. van Bavel, R. Thiedmann, L.J.A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt, and A.J. Janssen. The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells. *Nature Materials*, 8:818–824, 2009.
- [87] Z. Liang, K.L. Dzienis, J. Xu, and Q. Wang. Covalent layer-by-layer assembly of conjugated polymers and cdse nanoparticles: Multilayer structure and photovoltaic properties. *Advanced Functional Materials*, 16:542, 2006.
- [88] N. Vogel, S. Goerres, K. Landfester, and C.K. Weiss. A convenient method to produce close- and non-close-packed monolayers using direct assembly at the air-water interface and subsequent plasma-induced size reduction. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212:1719–1734, 2011.
- [89] G. Xu, Z. Bao, and J.T. Groves. Langmuir-blodgett films of regioregular poly(3-hexylthiophene) as field-effect transistors. *Langmuir*, 16:1834–1841, 2000.
- [90] N. Reitzel, D. R. Greve, K. Kjaer, P. B. Howes, M. Jayaraman, S. Savoy, R. D. McCullough, J. T. McDevitt, and T. Bjornholm. Self-assembly of conjugated polymers at the air/water interface. structure and properties of langmuir and langmuir?blodgett films of amphiphilic regioregular polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, 122:5788–5800, 2000.
- [91] S. Ehlert, T. Lunkenbein, J. Breu, and S. Förster. Facile large-scale synthetic route to monodisperse zno nanocrystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444:76–80, 2014.

- [92] F. Kopp, S. Wunderlich, and P. Knochel. Halogen-magnesium exchange on unprotected aromatic and heteroaromatic carboxylic acids. *Chemical Communications*, 20:2075, 2007.
- [93] A. Krasovskiy and P. Knochel. Convenient titration method for organometallic zinc, magnesium and lanthanide reagents. *Synthesis*, 05:0890–0891, 2006.
- [94] R.H. Lohwasser and M. Thelakkat. Synthesis and characterization of monocarboxylated poly(3-hexylthiophene)s via quantitative end-group functionalization. *Macromolecules*, 43:1169–1171, 2010.
- [95] R.J. Albalak and E.L. Thomas. Roll-casting of block copolymers and of block copolymer-homopolymer blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 32:341–350, 1994.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kohlenstoffskelett des Polymers Polythiophen	1
1.2	Mögliche Anordnungen des P3HT	2
1.3	Synthesevarianten des Polythiophens	3
1.4	Synthese von PAT mit der Grignard-Metathese und katalytische Kettentransfer Polymerisation [10] . . .	4
1.5	GRIM Polymerisation mit anschließender Endfunk- tionalisierung	6
1.6	Mechanismus Moncarboxylierung P3HT	6
1.7	Strukturen verschiedener Blockcopolymere; 1) AB-Propfblock- copolymer 2) AB-Diblockcopolymer 3) ABC-Triblockcopolymer	8
1.8	Schematische Darstellung des Triblocks SIS	9
1.9	Polymerisationsgrad in Abhängigkeit des Umsatzes bei den unterschiedlichen Polymerisationstechniken .	11
1.10	Darstellung der möglichen Morphologien einer Block- copolymers	13
1.11	Das eindimensionale Konzentrationsprofile zeigt die Grenzfälle der WSL und SSL.[28]	15
1.12	Das Phasendiagramm nach Matsen und Bates.[22] Auf- getragen werden hier die Unverträglichkeit χN gegen den Volumenanteil f des kleineren Blockteils.	16
1.13	Synthesestrategien zur Nanopartikelherstellung [35] .	18
1.14	Größenquantisierungseffekt	20
1.15	Mögliche Anwendungsfelder der Halbleiter Nanokris- talle	21
1.16	Polymerbrush auf Nanopartikeln	23
1.17	Schematische Darstellung der Zylinder in einem PS- PI-PS Triblockcopolymer mit eingebetteten Nanopar- tikeln	24

1.18	Schematischer Aufbau einer Solarzelle	26
1.19	p-n-Übergang als Grundlage der Ladungstrennung . .	27
1.20	Graphische Darstellung des maximum power point (mpp)	28
1.21	Theoretischer Wirkungsgrad der Solarzellen mit un- terschiedlichen Halbleitermaterialien, dabei liegen kris- tallines und amorphes Silizium, sowie GaAs in der Nähe der idealen Bandlücke von Halbleitern [49] . .	29
1.22	Beispielhafter Aufbau einer Hybridsolarzelle.[52] . .	31
1.23	Darstellung einer Bulk-Hybridzelle am Beispiel eines P3HT:TiO ₂ Systems und das Energie Level Diagramm dieses Systems	34
1.24	Einfacher Aufbau einer Sandwichzelle, wie er in dieser Arbeit durchgeführt werden soll.	35
2.1	Schematischer Aufbau eines TEM	39
2.2	Schematische Darstellung einer typischen Elektronen- kanonenkammer mit Wolfram-Haarnadelektrode. Die in der Kathode erzeugten Elektronen werden im Wehnelt- zylinder gebündelt und zur Anode hin beschleunigt.	40
2.3	Grundlegender Aufbau einer elektromagnetischen Pol- schuhlinse	41
2.4	Darstellung der Wechselwirkungen des Elektronen- strahls mit der Probe	43
2.5	Dunkelfeld- und Hellfeldaufnahme; a) Hellfeldabbil- dung; b) Dunkelfeld durch Verschieben der Obj. Ap. Blende; c) Dunkelfeld durch Kippen des Strahlerzeugers	44
2.6	Reaktionsmechanismus von Osmium mit einer Dop- pelbindung	46
2.7	Schematischer Aufbau einer Rasterkraftmikroskops .	47
2.8	Das Lennard-Jones-Potential beschreibt die Kräfte, die zwischen der Oberfläche und der AFM-Spitze statt- finden	48

2.9	Der schematische Aufbau des Streuexperiments; Dabei stellt Q die Röntgenquelle, K das Kollimationssystem, P die Probe, D den Detektor und F den Primärstrahlfänger dar.	50
2.10	Darstellung der Phasendifferenz zweier gestreuter Strahlungswellen	51
2.11	Zusammenhänge zwischen dem realen und reziproken Raum. Die gestrichelten Pfeile geben in der Praxis nicht modellfreie und mit Informationsverlust behaftete Operationen an	53
2.12	Dargestellt ist eine hexagonale Phase als zweidimensionales Punktgitter. Angedeutet sind die Netzebenen-scharen (10) und (11)	59
2.13	Darstellung einer simulierten Streukurve bei unterschiedlichen Konzentrationen. Bei niedriger Konzentration erhält man ein ungeordnetes Streubild. Der mittlere Graph zeigt eine geringe Fernordnung, die oberste Kurve zeigt eine Probe mit deutlicher Fernordnung und dadurch deutliche Reflexe.	60
3.1	Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums von P3HT-10. Rechts sind die Strukturformeln des regioregulären HT-HT verknüpften sowie des irregulären HT-HH und TT-HT verknüpften P3HT dargestellt.	63
3.2	Maldi-TOF MS Aufnahme eines P3HT mit einem hohen Anteil H-/H-Endgruppen; Die Reaktionsgleichung der Nebenreaktion, sobald überschüssiges t-BuMgCl während der Reaktion vorliegt.	64
3.3	Das ^1H NMR des P3HT-18-Allyl. Zu sehen sind hier die Peaks zwischen 3.5 und 6.0ppm, die der Allyl-Endgruppe zuzuordnen sind.	67
3.4	MALDI-TOF MS des P3HT-17-Allyl. Zu sehen ist, dass ein Teil des Polymers endfunktionalisiert wurde.	68
3.5	MALDI-TOF MS des P3HT nach der Hydroborierung.	69
3.6	TEM-Aufnahmen des Ligandenaustausch von P3HT-COOH mit CdSe-Nanopartikeln	70

3.7	Schematische Darstellung der Solarzelle. Diese stellt den theoretischen Aufbau dar, der in dieser Arbeit erreicht werden soll	73
3.8	Schematische Darstellung der Präparationstechnik für die Herstellung der Monolagen in dieser Arbeit . . .	74
3.9	In der oberen Zeile ist schematisch die Technik bei der Verwendung von hydrophilen Substraten dargestellt. In der unteren Zeile sieht man die Technik, die bei hydrophoben Substraten verwendet wird	75
3.10	TEM Aufnahme der Probe CdSe 9-4	78
3.11	AFM Höhenprofil und dessen Querschnitt für die Proben CdSe04 [CdSe 11-4; 7mg/mL; 10 μ L Dispersionszugabe] und CdSe06 [CdSe 11-4; 7mg/mL; 30 μ L Dispersionszugabe]	80
3.12	AFM Höhenprofil und Querschnitt der Proben CdSe01 und CdSe02 vor und nach der Reinigung mit Methanol oder Sauerstoff Plasma	81
3.13	AFM-Höhenprofil zur Ermittlung der Schichtdicke der Proben CdSe01 und CdSe02	82
3.14	TEM Aufnahme der Probe ZnO 32-5	83
3.15	AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben ZnO06 [ZnO32-5; 15 mg/mL], 2 ZnO07 [ZnO32-5; 15 mg/mL], 3 ZnO08[ZnO32-5; 15 mg/mL] nach Variation der Dispersionszugabe	84
3.16	AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben ZnO01 [ZnO 29-5; 38.5 mg/mL] und ZnO02 [ZnO29-5; 29.5 mg/mL] vor und nach den Reinigungsschritten . . .	85
3.17	AFM-Höhenprofil zur Schichtdickenbestimmung der Proben ZnO18 [ZnO17-5, 47 mg/mL]; ZnO19 [ZnO17-5, 23.5 mg/mL]; ZnO20 [ZnO17-5, 15.6 mg/mL] . . .	86
3.18	TEM-Aufnahme eines PbS-Filmes	87
3.19	AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben PbS01 [PbS 3-6; 32 mg/mL] und PbS02 [PbS3-6; 2,9 mg/mL]	88

3.20 Die Schichtdicke der PbS-Filmen wurde mittels des AFM-Höhenprofils durchgeführt. Zu sehen sind hier die Proben PbS01 und PbS02.	89
3.21 AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Probe P3HT-6	90
3.22 AFM-Höhenprofil und Querschnitt der Proben PbS02, ZnO02 und CdSe04, die jeweils mit einem P3HT-8 Film beschichtet wurden	91
3.23 Strom-Spannungs-Kennlinie einer klassischen Diode .	93
3.24 Strom-Spannungs-Kennlinie eines eigenen Aufbaus mit CdSe-Nanopartikeln; CdSe11-4 13 mg/mL	94
3.25 Schematische Darstellung der mikrophasenseparierten Zylinder mit Nanopartikeln in der Zylinderphase.	96
3.26 Schematische Darstellung der Versuchsziele. 1. Einbettung der Nanopartikel in eine Phase der Mikrophasen. 2. Einbettung in die Grenzfläche 3. Selektive Einbettung unterschiedlicher Nanopartikel.	97
3.27 Schematische Darstellung des in dieser Arbeit durchgeführten Ligandenaustausch	100
3.28 DLS des Ligandenaustausch des ZnO 25-5.	102
3.29 DLS des Ligandenaustausches des CdSe 11-4.	103
3.30 In der oberen Zeile sind die AFM-Aufnahmen der Homopolymere SIS 14, 17 und 22 zu sehen; In der unteren Zeile sind die dazugehörigen TEM-Aufnahmen zu sehen.	104
3.31 SIS 14, 17 und 22 mit 5 gew% ZnO-PSDS2	105
3.32 SIS14, 17 und 22 mit jeweils 5 gew% ZnO-PS-DS2 und 10 gew% Homopolymer PS-I (obere Reihe) und 20 gew% PS-I (untere Reihe)	106
3.33 Das Block-Copolymer SIS17 mit 5 gew% ZnO PS-DS2 und 10 gew% bzw. 20 gew% PS-SF6 als Homopolymer.107	
3.34 Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 17 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA	108
3.35 Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS17	109

3.36	Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 14 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA	111
3.37	Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 14	112
3.38	Die sektoriell gemittelte Kurve des Röntgenstreubildes der Probe SIS 22 mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA	113
3.39	Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 22	113
3.40	AFM und TEM Aufnahmen des SIS 22 und SIS 17 mit ZnO beschichtet mit sowohl PS-DS1-PEHA und PI-8000. Links sind die Proben ohne Zugabe von Homopolymer zu sehen. In der Mitte mit 10 gew% PS-I und Rechts mit 10 gew% PI-8000.	114
3.41	TEM-Aufnahmen von SIS 14, 17 und 22 mit jeweils 5 gew% ZnO PI-8000-COOH	116
3.42	SIS 14 und SIS 17 mit 10 gew% PI-5000 und 20 gew% PI-5000 und 5 gew% ZnO PI-8000-COOH	117
3.43	Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 17 mit ZnO PI-8000-COOH	118
3.44	Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 14 mit ZnO PI-8000-COOH	119
3.45	Zusammenfassung der Domänengröße aller hergestellten Proben des Polymers SIS 22 mit ZnO PI-8000-COOH	120
3.46	TEM-Aufnahme des reinen Diblockcopolymer. Dafür wurde ein Dünnschnitt des Polymers mittels Osmiumtetroxid gestained.	121
3.47	TEM-Aufnahmen des PS-b-PI mit 5 gew% ZnO PS-DS2-PEHA	122
3.48	Links ist das PS-b-PI mit ZnO PI-8000 Nanopartikeln und Rechts das PS-b-PI mit ZnO PI-8000 und 20 gew% PI-5000 Homopolymer	122

3.49	Auswertung aller hergestellten Proben mit Polystyrol beschichteten Nanopartikel. Es wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet und jeweils der mittlere Zylinderdurchmesser dargestellt.	125
3.50	Auswertung aller hergestellten Proben mit Polyisopren beschichteten Nanopartikel. Es wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet und jeweils der Abstand zwischen den Zylindern ausgemessen.	126

Tabellenverzeichnis

3.1	Größenverteilung der in diesem Abschnitt verwendeten Nanopartikel	76
3.2	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere	98
3.3	Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle und hydrodynamischen Durchmesser	101
4.1	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere	130
4.2	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Liganden für die Verwendung im Ligandenaustausch	131
4.3	Liste der verwendeten Nanopartikel, die von Sascha Ehlert im Arbeitskreis Förster synthetisiert wurden .	131
4.4	Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle zu Verwendung in den Blockcopolymer Nanokompositen . .	138
6.1	Hergestellte Nanopartikel mit Polymerhülle	145
6.2	Hergestellte Triblockcopolymerfilme mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Homopolymer und variierenden Liganden auf den Nanopartikeln.	147
6.3	Hergestellte Triblockcopolymerfilme des Polymers SIS17 mit variierendem Gewichtsanteil der Homopolymere und variierenden Liganden auf den Nanopartikeln. .	148
6.4	Hergestellte Triblockcopolymer Filme mit gemischt beschichteten Nanopartikeln und variierenden Gewichtsanteil an Nanopartikeln.	150
6.5	Hergestellte Diblockcopolymer Filme mit variierendem Anteil an Homopolymer und unterschiedlich beschichteten Nanopartikeln.	151

6.6	CdSe 10-4 in zwei unterschiedlichen Konzentrationen bei gleichbleibender Zugabemenge und Konzentration der Vorlage, die mit SDS hergestellt wurde	152
6.7	CdSe 11-4 in zwei unterschiedlichen Konzentrationen bei Variation der Zugabemenge und Konzentration der Vorlage, die mit SDS hergestellt wurde	153
6.8	CdSe 9-4 in unterschiedlichen Konzentrationen bei gleichbleibender Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch	153
6.9	CdSe 9-4 mit gleichbleibender Konzentration bei konstanter Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch	154
6.10	CdSe 9-4 mit gleichbleibender Konzentration bei konstanter Zugabemenge und Variation der Vorlage mit einem Aceton und Wasser Gemisch mit unterschiedlicher Zugabe von SDS als Tensid	155
6.11	Variationen der Konzentration der Nanopartikel ZnO 29-5 bei konstanter Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase mit 2mM SDS.	156
6.12	ZnO 32-5 mit gleichbleibender Konzentration bei Variation der Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase mit 2mM SDS. . . .	157
6.13	ZnO 17-5 mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen mit gleichbleibender Zugabemenge und Variation der wässrigen Phase.	158
6.14	ZnO 17-5 mit unterschiedlicher Konzentration mit gleichbleibender Zugabemenge und gleichbleibender Konzentration der wässrigen Phase.	159
6.15	PbS 3-6 mit unterschiedlicher Konzentration und unterschiedlicher Zugabemenge. Des weiteren gab es auch eine Variation der Konzentration der wässrigen Phase.	160
6.16	Liste der synthetisierten P3HT Polymere.	160

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Stephan Förster für die interessante Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und die stets freundliche und hilfreiche Unterstützung.

Dr. Markus Drechsler und Carmen Kunert danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der TEM-Aufnahmen und Probenpräparation.

Zudem möchte ich mich bei unserem technischen Angestellten Karl-Heinz Lauterbach bedanken für die Hilfsbereitschaft und die wunderbare Einführung in die Gegebenheiten der Universität Bayreuth. Dank dir habe ich mich noch schneller Eingelebt.

Elisabeth Düngfelder danke ich für die Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten und die vielen netten und lustigen Gespräche.

Besonderer Dank gilt Katja von Nessen. Vielen Dank für das tägliche gemeinsamen Frühstück, die späten Arbeitstage und die langen Gespräche. Du bist eine super tolle Freundin und ohne dich wäre mir vieles viel schwerer gefallen! Und natürlich Carolin Fürst, vielen Dank für die vielen netten Gespräche, die lustigen Feiern und die vielen gemeinsamen Aktivitäten.

Ein großer Dank gilt meiner WG in Bayreuth. Insbesondere Sascha Ehlert und Sebastian With. Danke das ihr mich in all meinen Verücktheiten und Launen ausgehalten habt und für die vielen netten Abende. Danke dir Sascha für die viele großen Hilfen während meiner Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei Martin Dulle, Alexander Exner,

Corinna Stegelmeier, Stephan Hauschild, Sabine Rosenfeldt, Nonio Wolther, Mathias Karg und allen namentlich nicht erwähnten des Lehrstuhl PC1 der Universität Bayreuth bedanken. Es hat mir sehr viel Spaß gebracht mit euch gemeinsam zu arbeiten und ich habe das gute Arbeitsklima sehr genossen.

Vielen Dank auch den vielen anderen Bayreuthern, vor allem Thomas Ruhland und Johannes Brendel, ihr habt mir das Einleben in Bayreuth deutlich vereinfacht mit den netten Abenden und Feiern.

Des Weiteren möchte ich mich bei der DFG für die finanzielle Unterstützung für das Teilprojekt B9 im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB840 an der Universität Bayreuth bedanken.

Meine Freunden aus Hamburg danke ich dafür, dass sie mich obwohl ich so selten da war so herzlich wieder in Hamburg willkommen geheißen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, vielen Dank für die jahrelange Unterstützung. Ihr seid immer für mich da und grade in anstrengenden Zeiten weiß ich das ich mich immer auf euch verlassen kann. Vielen Dank auch gerade in der letzten Phase meiner Arbeit für die ganze Zeit die ihr euch für mich genommen habt. Ohne eure Hilfe hätte ich das alles nicht geschafft.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinem Mann Kristian Kahlbohm und meinem wundervollen Sohn Mats Erik bedanken. Danke Kristian das du mich in jeder Lebenslage unterstützt und immer an mich glaubst. Du gibst mir unendlich viel Kraft.

Versicherung und Erklärung

(§5 Nr. 4 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

(§8 S. 2 Nr. 5 PromO)

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§8 S. 2 Nr. 7 PromO)

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

(§8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, den

(Denise Barelmann-Kahlbohm)